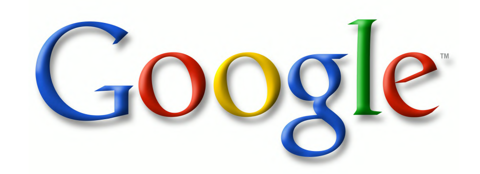
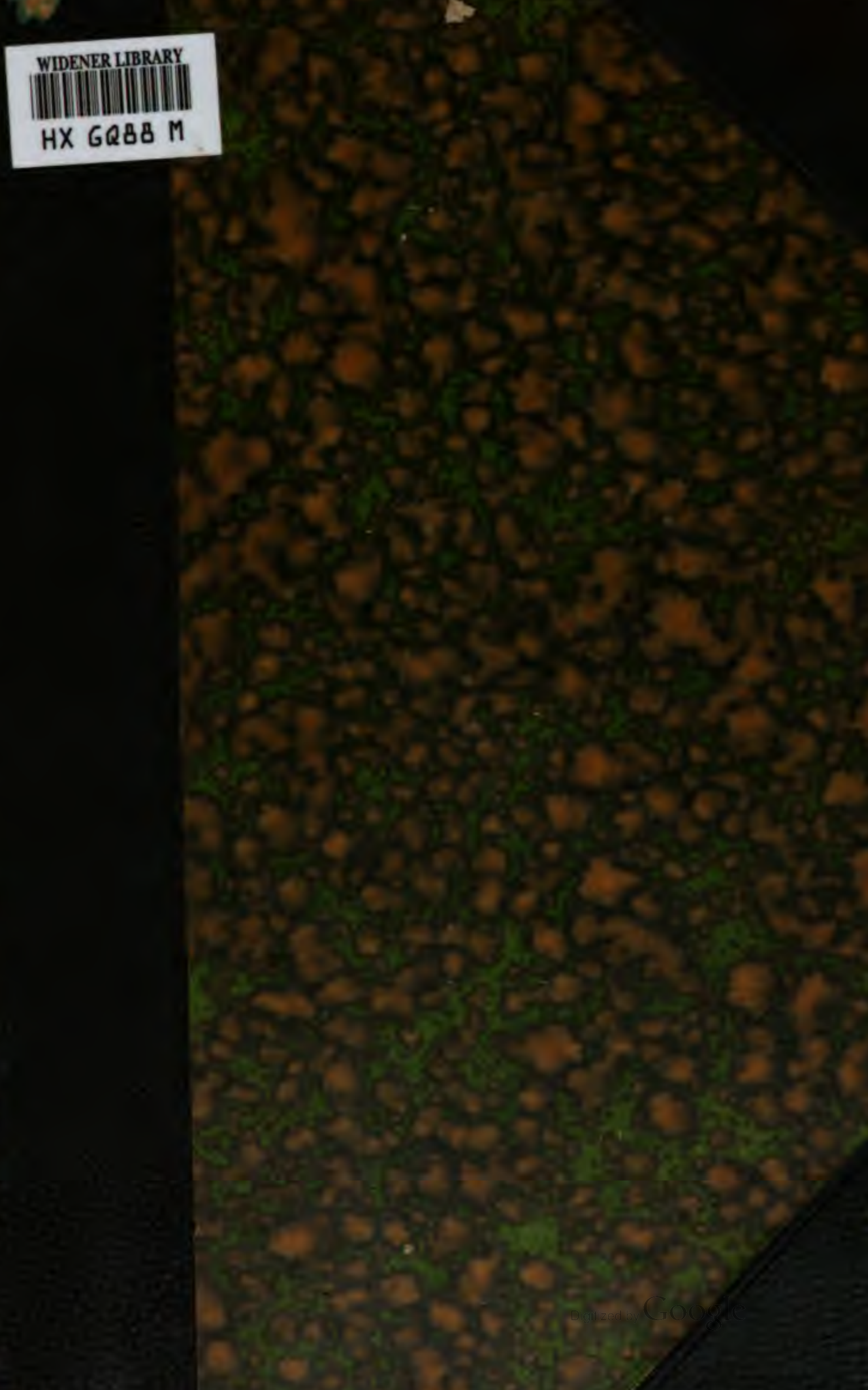
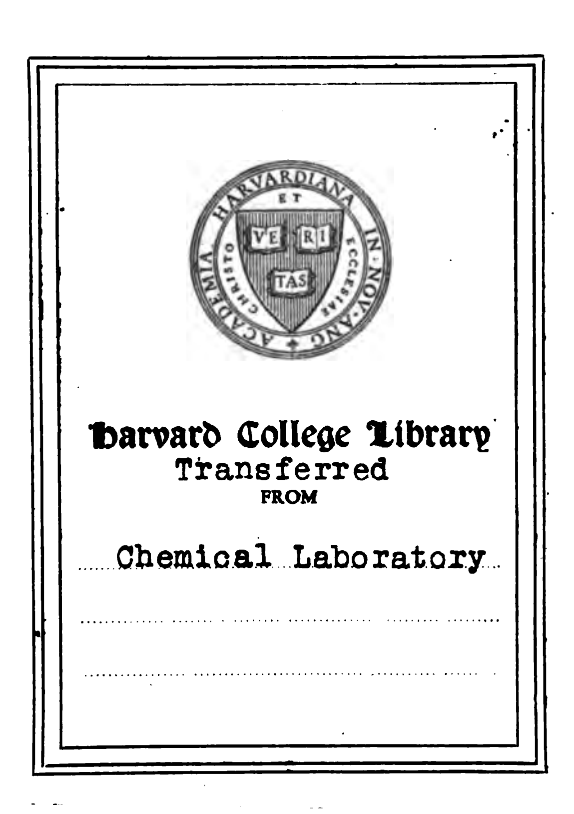



WIDENER LIBRARY
HX GQ88 M
Digitized by Google


HARVARDIANA
ACADEMIA IN NOV-ANG
CHRISTO ET ECCLESIAE
VE RI TAS

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND DREIUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1882.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

BAND 25.

MIT ZWEI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1882.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des fünfundzwanzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(30. December 1881.)

Drittes Heft.

(24. Januar 1882.)

Viertes Heft.

(25. Februar 1882.)

Fünftes und sechstes Heft.

(13. April 1882.)

Siebentes Heft.

(4. Mai 1882.)

Achtes Heft.

(25. Mai 1882.)

Neuntes und zehntes Heft.

(21. Juni 1882.)

Elftes Heft.

(12. Juli 1882.)

Calorimetrische Studien;

von

Dr. Wilh. Ostwald,

Privatdocent und Laborant am Universitätslaboratorium zu Dorpat.

I. Ueber die Wechselwirkung neutraler Salze.

Nachdem durch mehrfache, in letzter Zeit bekannt gewordene Methoden die Möglichkeit gegeben worden war, zum Zwecke von Affinitätsbestimmungen die Vertheilung einer Basis zwischen zwei Säuren zu ermitteln, und die analoge Bestimmung der Vertheilung einer Säure zwischen zwei Basen, wenn sie auch noch nicht experimentell ausgeführt worden ist, keine principielle Schwierigkeit mehr hat, war es von grossem Interesse, entsprechende Aufschlüsse über die Vertheilung der Säuren und Basen zu erlangen, wenn zwei Neutralsalze auf einander wirken. Hier nämlich lassen uns die bisher angewendeten Methoden meist im Stich, und nur in wenigen speciellen Fällen können wir zu angenäherten Vorstellungen über die bei der Wechselwirkung der Neutralsalze eintretende Umlagerung der zusammensetzenden Bestandtheile gelangen. Es liegt dies an einem bestimmten Gesetze, welchem die bei der Salzbildung auftretenden Aenderungen der physikalischen Constanten, die man bisher zur Ermittelung der in Rede stehenden Verhältnisse benutzt hat, beinahe ausnahmslos unterworfen sind. Das Gesetz lässt sich kurz so aussprechen: Die Summe der Aenderungen der physikalischen Constanten bei der Wechselzersetzung neutraler Salze ist nahezu gleich Null.

An einer früheren Stelle[1]) habe ich gezeigt, dass wenn man eine Gruppe von Salzen mit den Säuren A, A' A''.... und den Basen B, B', B''.... so ordnet, dass alle Salze mit gleicher Säure in Verticalcolumnen, alle Salze mit gleicher Basis in Horizontalcolumnen erscheinen, und wenn man die bei der Salzbildung auftretende Aenderung der physikalischen Constanten (Volum, Brechungsvermögen, electrisches Leitungsvermögen u. s. w.) entsprechend den Salzen mit $f(A, B)$ $f(A', B)$.... bezeichnet, in der Tabelle

$$\begin{array}{lllll} f(A, B) & f(A', B) & f(A'', B) & f(A''', B) & \dots \\ f(A, B') & f(A', B') & f(A'', B') & f(A''', B') & \dots \\ f(A, B'') & f(A', B'') & f(A'', B'') & f(A''', B'') & \dots \\ f(A, B''') & f(A', B''') & f(A'', B''') & f(A''', B''') & \dots \\ . & . & . & . & \dots \end{array}$$

sowohl die horizontalen, wie die verticalen Differenzen constant sind, d. h.:

$$f(A,B) - f(A',B) = f(A,B') - f(A',B') = f(A,B'') - f(A',B'') = \dots$$

und

$$f(A,B) - f(A, B') = f(A',B) - f(A', B') = f(A'',B) - f(A'', B') = \dots$$

Es zersetze sich nur ein Salz (A, B) mit einer äquivalenten Menge eines Salzes (A', B') so, dass x Aequivalente (A, B') entstehen. Von (A', B) müssen sich dann gleichfalls x Aeq. bilden. Die entsprechenden Aenderungen werden folgende Werthe haben:

$$\begin{array}{lll} \text{Bildung von } x(A, B') & = & x f(A, B') \\ \quad " \quad " \quad x(A', B) & = & x f(A', B) \\ \text{Zerlegung von } x(A, B) & = & -x f(A, B) \\ \quad " \quad " \quad x(A', B') & = & -x f(A', B') \end{array}$$

Die gesammte Zustandsänderung δ wird gleich der Summe dieser vier Glieder sein:

$$\delta = x\{f(A, B') + f(A', B) - f(A, B) - f(A', B')\}$$

oder anders geordnet:

$$\delta = x\{f(A, B') - f(A', B') - [f(A, B) - f(A', B)]\}.$$

Nun ist aber nach dem Früheren:

$$f(A, B) - f(A', B) = f(A, B') - f(A', B').$$

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 355 (1878).

Der Ausdruck innerhalb der { } wird somit gleich Null, und es ist für alle Werthe von x:

$$\delta = 0,$$

was zu beweisen war.

Diese Beziehung, welche für gelöste Salze sehr allgemeine Geltung hat, verschwindet glücklicherweise in vielen Fällen, wenn man die Salze in festem Zustande betrachtet. Zwar sind für diesen Zustand die physikalischen Constanten nur lückenhaft bekannt, über eine jedoch, die Lösungswärme der Salze, besitzen wir von Thomsen und von Berthelot so ausreichende Angaben, dass sich aus ihnen die Möglichkeit der Lösung des eingangs gestellten Problems ersehen lässt.

Die Anwendung der Lösungswärme setzt voraus, dass die Salze in fester Form vorliegen. Weit entfernt, ein Nachtheil zu sein, ist dieser Umstand gerade ein sehr werthvoller, weil er gestattet, die Wechselwirkung der zu untersuchenden Salze ohne Zuhülfenahme fremder Lösungsmittel in der Schmelzhitze eintreten zu lassen, wo die Umlagerung der Bestandtheile ganz und gar nur den salzbildenden Affinitäten gemäss erfolgt und durch keinerlei Nebenwirkung gestört wird. Die eingetretene Vertheilung wird alsdann durch plötzliche Abkühlung fixirt und kann aus der Lösungswärme der Schmelze erschlossen werden.

Um einen Ueberblick über die zu diesem Zwecke erforderlichen Bestimmungen zu erhalten, nehmen wir an, die Salze (A, B) und (A', B') seien in äquivalenten Mengen mit einander in Wechselwirkung getreten, und es habe sich die unbekannte Menge x (in Aequivalenten) des Salzes (A, B') gebildet. Dann ist auch die Menge von $(A', B) = x$; von (A, B) und (A', B') bleiben je $(1 - x)$ Antheile unzersetzt. Nun sei

die Lösungswärme von einem Aequivalent $(A, B) = l$
" " " " " $(A', B') = l'$
" " " " " $(A, B') = \lambda$
" " " " " $(A', B) = \lambda'$

Ferner werden die Lösungen der Salze (A, B) und (A', B') möglicherweise auf einander einwirken. Die Wärme-

tönung für je ein Aequivalent sei $= r$. Das Gleiche gilt für die Salze (A, B') und (A', B); die entsprechende Wärmetönung sei $= \varrho$. Die Salzpaare (A, B) und (A, B'), (A, B) und (A', B), (A', B') und (A, B'), (A', B') und (A', B) können sich nicht zersetzen, da sie je einen gemeinsamen Bestandtheil enthalten.

Löst man nun das Produkt der Einwirkung von gleichen Aequivalenten (A, B) und (A', B'), das aus $(1-x)(A, B)$, $(1-x)(A', B')$, $x(A, B')$ und $x(A', B)$ besteht, in Wasser auf, so erfolgen nachstehende Wärmetönungen:

Lösung von $(1-x)(A, B)$	$= (1-x)\,l$
„ „ $(1-x)(A', B')$	$= (1-x)\,l'$
„ „ $x(A, B')$	$= x\lambda$
„ „ $x(A', B)$	$= x\lambda'$
Einwirkung von $(1-x)(A, B)$ auf $(1-x)(A', B')$	$= (1-x)\,r$
„ „ $x(A, B')$ auf $x(A', B)$	$= x\varrho$

Die gesammte Wärmetönung W ist somit dargestellt durch die Summe:

$$W = (1-x)(l + l' + r) + x(\lambda + \lambda' + \varrho),$$

woraus:

$$x = \frac{W - (l + l' + r)}{\lambda + \lambda' + \varrho - (l + l' + r)}.$$

Die Ausdrücke $l + l' + r$ und $\lambda + \lambda' + \varrho$ haben eine einfache Bedeutung. Sie sind nämlich die Wärmetönungen bei der Auflösung der gemengten, noch nicht in Wechselwirkung getretenen Salze (A, B) und (A', B') resp. (A, B') und (A', B), denn diese sind gleich der Summe der beiden Lösungswärmen plus der Reactionswärme der Lösungen. Setzt man $l + l' + r = L$ und $\lambda + \lambda' + \varrho = \Lambda$, so folgt die einfache Formel:

$$x = \frac{W - L}{\Lambda - L},$$

in der nur die drei Grössen W, L und Λ zu bestimmen sind.

Zur Bestimmung des Theilungsverhältnisses x sind somit drei Versuche zu machen, um L, die Lösungswärme des Salzgemenges $(A, B) + (A', B')$, ferner Λ, die des Gemenges $(A, B') + (A', B)$ und endlich W, die des Reactionsproduktes zu bestimmen. Dabei ist es principiell gleichgültig, welches der beiden Gemenge man der Schmelzung unterwirft, da

beide dieselben Elemente in gleichen Mengen enthalten, und daher bei vollkommener Beweglichkeit der kleinsten Theilchen, die durch die Schmelzung erzielt wird, dieselbe endgültige Anordnung annehmen müssen. Practisch wird es zur Erlangung der Ueberzeugung, dass wirklich gleiche Endzustände eingetreten sind, sowie auch der erwünschten Controle wegen, immer rathsam sein, beide Gemenge zu schmelzen und zu untersuchen. Bei meinen weiter unten mitzutheilenden Versuchen habe ich diese Vorsichtsmaassregel immer beobachtet.

Was nun den experimentellen Theil des Verfahrens anlangt, so gehört die Bestimmung von Lösungswärmen bekanntlich zu den leichtesten und genauesten calorimetrischen Versuchen. Ich bin deshalb im Stande gewesen, den Maassstab derselben ohne wesentliche Einbusse an Genauigkeit sehr beträchtlich zu reduciren, und mir dadurch die Möglichkeit zahlreicher Einzelversuche offen zu halten. In der That glaube ich mit einem Calorimeter von 100 Grm. Wasserinhalt und mit je ein bis zwei Gramm Substanz Resultate erzielt zu haben, welche denen von Thomsen nicht allzusehr nachstehen, wie man aus der Uebereinstimmung der ausnahmslos wiederholt angestellten Versuche ersehen wird.

Mein calorimetrischer Apparat besteht aus einem mit Filz umkleideten Glascylinder von etwa 30 Cm. Durchmesser und 40 Cm. Höhe, in welchem auf einem Untersatz ein grosses, mit Schrot beschwertes Becherglas steht. Der Zwischenraum zwischen beiden Gefässen ist mit Wasser gefüllt. Im Becherglase steht auf einem passenden Untersatz das Calorimeter von vergoldetem Messingblech, umgeben und mittelst Korkspitzen getragen von einem nur wenige Millimeter weiteren und höheren dünnwandigen Becherglase, das auf der Innenseite nach Liebig's Methode versilbert ist. Ein Rührer, welcher durch ein einfaches Uhrwerk bewegt wird, und ein Thermometer von Geissler in Bonn, in $^1/_{50}$ Grade getheilt, vervollständigen den wenig kostspieligen Apparat.

Das Calorimeter ist 67 Mm. hoch und 50 Mm. weit. Es wiegt 20,0 Grm. und hat somit einen Wasserwerth von

2,1 Grm. Rührer und Thermometer haben zusammen den Wasserwerth 0,2 Grm. Das Calorimeter wird zu jedem Versuch mit 99 Ccm. Wasser vermittelst einer geprüften Pipette beschickt, der Gesammtwerth des gefüllten Calorimeters beträgt somit 102,3 Grm. Bei der Berechnung ist nach Thomsen's Vorgange die Wärmecapacität der entstandenen Lösungen gleich der des enthaltenen Wassers gesetzt worden; ein Fehler in dieser Annahme hat keinen Einfluss auf das Endresultat, die Grösse x, denn da die bei drei zusammengehörigen Versuchen resultirenden Lösungen immer vollkommen gleich zusammengesetzt sind, so trifft der Fehler die drei Grössen L, A und W in gleichem Verhältniss und hebt sich aus dem Ausdruck $\frac{W-L}{A-L}$ weg. Derselbe gilt für eine etwaige Ungenauigkeit in der Bestimmung des Wasserwerthes von Calorimeter, Rührer und Thermometer.

Die Berechnung der Correction wegen des Wärmeaustausches zwischen dem Calorimeter und seiner Umgebung, die ich durch vorläufige Regulirung der Temperatur des Calorimeterwassers immer möglichst klein gemacht habe, geschieht nach der bewährten, mehrfach beschriebenen[1]) Methode von Regnault. Meine Resultate gebe ich in grossen (Kilogramm-)Calorien, da die systematisch allerdings richtigeren kleinen (Gramm-)Calorien eine zu kleine Einheit für das Maass der gegenwärtig erreichbaren Genauigkeit darstellen.

Um nun zunächst zu erfahren, ob die Lösungswärme der Salze durch eine vorhergegangene Schmelzung eine Aen-

[1]) Pfaundler, Pogg. Ann. **129**, 113 (1866) und Lehrb. der Physik **3**, 297. Hierbei will ich erwähnen, dass ich es vorziehe, während der zweiten Periode der Beobachtung nicht, wie gebräuchlich, am Beginn jedes Intervalls das Thermometer abzulesen, sondern in der Mitte desselben, also (bei einem Intervall von 20″) nicht zu den Zeiten 0″, 20″, 40″, 60″, ..., sondern 10″, 30″, 50″, 70″, ... Man bedarf bei der Berechnung eben der mittleren Temperatur jeden Intervalls, und ich halte es für kürzer und besser, sie dirert abzulesen, als sie aus der Anfangs- und Endtemperatur zu berechnen.

derung erleide, stellte ich eine Reihe von Versuchen mit Salzen von gewöhnlicher Beschaffenheit (krystallisirt oder verwittert) und nach vorgängiger Schmelzung an. Es zeigte sich kein merklicher Unterschied, wie die nachfolgenden Tabellen ausweisen.

In denselben bedeutet t_1 die Anfangs-, t_2 die corrigirte Endtemperatur, $t_2 - t_1$ die Temperaturänderung und Q die auf ein Grammäquivalent bezogene Lösungswärme.

1. Chlorkalium. $^1/_{50}$ $KCl = 1,49$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
a) krystallisirt	17,300	16,414	— 0,886	— 4,58 Cal.
	17,464	16,674	— 0,890	— 4,55
b) geschmolzen	15,880	14,988	— 0,892	— 4,56
	17,030	16,140	— 0,890	— 4,55

2. Chlornatrium. $^1/_{50}$ $NaCl = 1,17$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
a) krystallisirt	16,226	15,970	— 0,256	— 1,31 Cal.
	16,700	16,445	— 0,255	— 1,30
b) geschmolzen	16,570	16,319	— 0,251	— 1,28
	16,424	16,170	— 0,254	— 1,30

3. Kohlensaures Kali. $^1/_{100}$ $K_2CO_3 = 1,38$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
a) getrocknet	16,315	16,943	+ 0,628	+ 6,42 Cal.
	16,224	16,856	+ 0,632	+ 6,46
b) geschmolzen	15,978	16,608	+ 0,630	+ 6,44
	15,942	16,573	+ 0,631	+ 6,45

4. Kohlensaures Natron. $^1/_{100}$ $Na_2CO_3 = 1,069$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
a) getrocknet	15,206	15,728	+ 0,522	+ 5,34 Cal.
	15,572	16,096	+ 0,524	+ 5,36
b) geschmolzen	16,086	16,610	+ 0,524	+ 5,36

Bei keinem untersuchten Salze zeigt sich ein Unterschied der Lösungswärme vor und nach der Schmelzung. Anders werden indessen die Verhältnisse, wenn man zwei Salze zusammenschmilzt. Schon die hierbei allgemein zu beobachtende bekannte Thatsache, dass der Schmelzpunkt solcher Gemenge viel tiefer liegt, als der der Bestandtheile, weist auf eine gegenseitige Beeinflussung auch solcher Salze hin, welche einen gemeinsamen Bestandtheil haben und also keiner Wechselzersetzung unterliegen. Am durchsichtigsten

zeigten sich mir die Verhältnisse an einem Gemenge gleicher Aequivalente Chlorkalium und Chlornatrium. Die sehr leichtflüssige Schmelze erstarrt deutlich krystallinisch und zeigt je nach der Zeit, welche zwischen der Schmelzung und Auflösung vergangen ist, wechselnde Auflösungswärmen, die sich im Verlaufe der Zeit derjenigen mehr und mehr nähern, welche das ungeschmolzene Gemenge zeigt. Einige Zahlen werden das Gesagte erläutern.

$^1/_{50}\,KCl + ^1/_{50}\,NaCl = 2{,}659$ Grm.

		t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q	
Gemengt		14,058	12,892	— 1,166	— 5,97	Cal.
		14,380	13,214	— 1,166	— 5,97	
Geschmolzen	a)	14,998	14,290	— 0,708	— 3,62	
	b)	15,140	14,426	— 0,714	— 3,65	
	c)	13,150	12,407	— 0,753	— 3,80	
	d)	14,526	13,608	— 0,918	— 4,70	
	e)	12,980	11,812	— 1,168	— 5,98	
	f)	14,764	13,599	— 1,165	— 5,97	

Die Proben a) bis f) sind sämmtlich geschmolzen gewesen; a) ist auf eine kalte Kupferplatte ausgegossen und mit einer zweiten zur Erzielung möglichst geschwinder Abkühlung bedeckt worden, b) ist dieselbe Schmelze nach einer Viertelstunde, c) nach einer ganzen Stunde. d) ist eine ähnlich behandelte Schmelze, die eine halbe Stunde in der Reibschale gerieben worden war, während die vorgenannten in dünnen Blättern, wie ich sie durch die erwähnte Behandlung erhielt, aufgelöst wurden. e) und f) sind Schmelzen, die in ganzen Stücken 1 und 2 Monate bei Zimmertemperatur gelegen hatten.

Die Zahlen zeigen, dass unmittelbar nach dem Erstarren nur etwa zwei Drittel der Lösungswärme zum Vorschein kommen, dass aber sofort eine Umbildung in der Schmelze beginnt, welche dieselbe in nicht langer Zeit in denselben Zustand zurückführt, welchen das ungeschmolzene Gemenge hat. Durch mechanische Zertheilung wird die Umbildung befördert, dagegen scheint nach Versuchen, deren Einzelnheiten ich unterdrücke, eine höhere Temperatur dieselbe zu verzögern, da von zwei Proben derselben Schmelzung die bei

Zimmertemperatur aufbewahrte einer anderen nach zwei Tagen weit voraus war, welche inzwischen bei einer Temperatur von 80° bis 100° gestanden hatte. Auch mit dem Auge lässt sich diese Umbildung erkennen: die unmittelbar nach der Schmelzung halb durchsichtigen Stücke werden nach einigen Tagen emailartig undurchsichtig.

Aehnlich verhalten sich Gemenge von Chlornatrium und schwefelsaurem Natron.

$^1/_{200}\,Na_2SO_4 + {}^1/_{100}\,NaCl = 1{,}295$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q	
Gemengt	18,650	18,540	— 0,110	— 2,25	Cal.
	18,893	18,778	— 0,115	— 2,35	
Geschmolzen, frisch	18,873	18,800	— 0,073	— 1,49	
„ älter	18,800	18,706	— 0,094	— 1,92	
„ 7 Mon. alt	18,680	18,566	— 0,114	— 2,33	
	18,646	18,530	— 0,116	— 2,37	

Noch einfacher ist das Verhalten einiger anderer Combinationen, welche unmittelbar nach dem Schmelzen dieselbe Lösungswärme zeigen, wie vor demselben, und diese auch weiterhin unveränderlich beibehalten. Dahin gehören Chlorkalium mit Kaliumsulfat und -carbonat und Chlornatrium mit Natriumcarbonat.

$^1/_{200}\,K_2SO_4 + {}^1/_{100}\,KCl = 1{,}615$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q	
Gemengt	18,760	18,033	— 0,727	— 14,86	Cal.
	18,656	17,926	— 0,730	— 14,93	
Geschmolzen, frisch	18,740	18,013	— 0,727	— 14,86	
nach 7 Monaten	18,030	17,998	— 0,732	— 14,97	
	18,787	18,061	— 0,726	— 14,84	
	18,782	18,055	— 0,727	— 14,86	

$^1/_{200}\,K_2CO_3 + {}^1/_{100}\,KCl = 1{,}435$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q	
Gemengt	18,508	18,386	— 0,122	— 2,50	Cal.
	17,883	17,760	— 0,123	— 2,52	
Geschmolzen, frisch	18,508	18,388	— 0,120	— 2,45	
	18,516	18,398	— 0,118	— 2,41	
nach 7 Monaten	18,256	18,136	— 0,120	— 2,45	
	18,293	18,174	— 0,119	— 2,43	

$^1/_{200}\, Na_2CO_3 + {^1/_{100}}\, NaCl = 1{,}115$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	18,700	18,854	+ 0,154	+ 3,15 Cal.
	18,640	18,796	+ 0,156	+ 3,19
Geschmolzen, frisch	18,882	19,040	+ 0,158	+ 3,23
	19,010	19,164	+ 0,154	+ 3,15
„ nach 7 Mon.	18,914	19,074	+ 0,156	+ 3,19
	18,760	18,910	+ 0,150	+ 3,07

Bei diesen letzten drei Combinationen findet somit entweder keine Aenderung durch das Schmelzen statt, oder dieselbe gleicht sich so schnell aus, dass sie nicht mehr beobachtet werden kann.

Die vorstehenden Zusammenstellungen enthalten sämmtliche von mir untersuchten Combinationen, in denen Chloride vorkommen. Sie haben das Gemeinsame, dass sie, wenn sie geschmolzen waren, nach kürzerer oder längerer Frist dieselbe Beschaffenheit, wie vor der Schmelzung wieder annehmen. Ganz anders verhalten sich Combinationen, in denen keine Chloride vorkommen, als deren Typus das Gemenge aus gleichen Atomen Kalium- und Natriumcarbonat gelten mag. Schon äusserlich unterscheidet sich die Schmelze von den vorbesprochenen; während die anderen mehr oder weniger emailartig aussehen und schwer zu pulvern sind, erstarrt diese zu einem Aggregat von Krystallen, das sich zwischen den Fingern zu einem sandigen Pulver zerreiben lässt.

Die Lösungswärme der Schmelze ist viel kleiner, als die des Gemenges und behält ihren Werth unverändert bei.

$^1/_{200}\, K_2CO_3 + {^1/_{200}}\, Na_2CO_3 = 1{,}22$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	18,488	19,060	+ 0,572	+ 11,70 Cal.
	18,518	19,086	+ 0,568	+ 11,62
	16,442	17,016	+ 0,574	+ 11,74
Gemengt, nach 7 Monaten	17,789	18,326	+ 0,539	+ 11,03
	18,133	18,670	+ 0,537	+ 10,99
In Wasser gelöst und eingedampft	18,988	19,466	+ 0,478	+ 9,78
	18,984	19,457	+ 0,474	+ 9,70
Geschmolzen, frisch	15,089	15,467	+ 0,378	+ 7,73
„ nach 7 Mon.	18,196	18,580	+ 0,384	+ 7,86
	18,260	18,639	+ 0,379	+ 7,75

Es ist, wie man aus den letzten Zahlen ersieht, binnen 7 Monaten keine Aenderung in der Lösungswärme der Schmelze eingetreten. Umgekehrt hat sogar das ungeschmolzene Gemenge der Salze während dieser Zeit eine gegenseitige Einwirkung der Componenten erfahren, welche die Lösungswärme herabdrückt. Deutlicher wird diese Einwirkung durch Auflösen des Gemenges und Eindampfen. Alle diese Thatsachen weisen darauf hin, dass wir es mit einem Doppelsalze zu thun haben, welches sich beim Schmelzen vollständig bildet, in siedender wässriger Lösung aber entweder von vornherein theilweise zerlegt ist, oder durch das ungleichzeitige Auskrystallisiren der Componenten zerlegt wird. Auch der Sinn der Aenderung, welche die Lösungswärme durch die Schmelzung erfährt, weist auf eine stattgehabte chemische Verbindung hin. Da die Schmelze beim Auflösen 3,90 Cal. weniger entwickelt, als das Gemenge, so ist bei der Vereinigung der Carbonate diese Wärmemenge frei geworden, wie in den allermeisten Fällen dem chemischen Verbindungsvorgang eine Wärmeentwicklung entspricht.

Doppelsalze von Kalium- und Natriumcarbonat sind bekannt, indessen nur mit 10 Mol. Krystallwasser, möglicherweise isomorphe Mischungen (vergl. Gmelin-Kraut II, 1, 225).

Die Schmelzen von Kalium- und Natriumsulfat, Kaliumcarbonat und -sulfat, Natriumcarbonat und -sulfat verhalten sich insofern gleich dem eben besprochenen, als auch sie nicht, wenigstens nicht im Laufe eines halben Jahres, denselben Zustand wie vor der Schmelzung wiedererlangen. Dagegen haben sie ein emailartiges Aussehen und die Lösungswärme zeigt sich nach der Schmelzung nicht kleiner, sondern grösser (oder negativ kleiner). Es scheinen keine wahren Doppelsalze zu sein, sondern die Salze sind beim Erstarren des Gemenges amorph geblieben, ähnlich wie das Silicatgemenge, welches das Glas bildet, und behalten diesen Zustand auch nach dem Pulvern bei.

$^1/_{200}$ K_2SO_4 + $^1/_{200}$ Na_2SO_4 = 1,58 Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	16,122	15,845	— 0,277	— 5,67 Cal.
	18,520	18,250	— 0,270	— 5,58
	18,572	18,302	— 0,270	— 5,58
Geschmolzen, frisch	17,024	16,778	— 0,246	— 5,03
	16,154	15,907	— 0,247	— 5,05
„ nach 7 Mon.	18,632	18,384	— 0,248	— 5,07
	18,736	18,496	— 0,240	— 4,91
	18,693	18,453	— 0,240	— 4,91

$^1/_{200}$ K_2SO_2 + $^1/_{200}$ K_2CO_3 = 1,56 Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	18,668	18,674	+ 0,006	+ 0,12 Cal.
	18,642	18,652	+ 0,010	+ 0,20
Geschmolzen, frisch	16,252	16,359	+ 0,107	+ 2,19
	16,378	16,490	+ 0,112	+ 2,29
„ nach 7 Mon.	18,832	18,940	+ 0,108	+ 2,13

$^1/_{200}$ Na_2SO_4 + $^1/_{200}$ Na_2CO_3 = 1,24 Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	18,850	19,137	+ 0,297	+ 6,07 Cal.
	18,840	19,132	+ 0,292	+ 5,97
Geschmolzen, frisch	15,508	15,858	+ 0,350	+ 7,16 Cal.
	15,898	16,244	+ 0,346	+ 7,08
„ nach 7 Mon.	18,802	19,150	+ 0,348	+ 7,12
	18,768	19,120	+ 0,352	+ 7,20

Aus den vorstehenden Zahlen folgt, dass die Benutzung der Lösungswärme zur Bestimmung der Wechselzersetzung neutraler Salze nur dann unbedenklich geschehen darf, wenn eines der Salze ein Chlorid ist; in den anderen Fällen treten Aenderungen der Lösungswärme ein, ohne dass entsprechende chemische Aenderungen stattfinden. Ein zweiter Fall, der ebenfalls anwendbare Combinationen gestattet, ist der, wo eines der Salze unlöslich ist und dessen Lösungswärme aus dem Ansatz herausfällt.

In den folgenden Tabellen theile ich nun meine Versuche über die Wechselzersetzung mit, die einen wesentlich orientirenden Charakter tragen. Ich beginne mit zwei Beispielen, an denen sich durch die chemische Analyse die Richtigkeit der calorimetrischen Bestimmung prüfen lässt; es ist dies die Zersetzung des Bariumsulfates durch Alkalicarbo-

nate und die umgekehrte Reaction. Durch Auslaugen des Produktes mit kaltem Wasser lassen sich die löslichen Salze von den unlöslichen trennen; durch Titriren mit Säure erfährt man die Menge des nachgebliebenen Alkalicarbonats und die des neugebildeten Bariumcarbonats, während das Bariumsulfat dem Alkalicarbonat und das Bariumcarbonat dem Alkalisulfat äquivalent ist.

$^1/_{200}\,BaSO_4 + {}^1/_{200}\,K_2CO_3 = 1{,}835$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	16,028	16,340	+ 0,312	+ 6,38 Cal.
	16,166	16,478	+ 0,312	+ 6,38
	16,398	16,706	+ 0,318	+ 6,50
Geschmolzen, frisch	16,884	16,650	— 0,234	— 4,79
„ nach 7 Tgn.	15,268	15,020	— 0,248	— 5,07
	16,764	16,516	— 0,248	— 5,07
	16,586	16,334	— 0,252	— 5,15
„ nach 7 Mon.	19,974	19,730	— 0,244	— 4,99
	19,998	19,768	— 0,250	— 5,11

$^1/_{200}\,BaCO_3 + {}^1/_{200}\,K_2SO_4 = 1{,}835$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	16,782	16,476	— 0,306	— 6,26
	17,020	16,710	— 0,310	— 6,34
Geschmolzen, frisch	17,036	16,763	— 0,273	— 5,58
	16,568	16,292	— 0,276	— 5,65
„ 1 Tag alt	16,700	16,444	— 0,256	— 5,24
„ 7 Mon. alt	20,246	20,984	— 0,262	— 5,36
	20,287	20,030	— 0,257	— 5,26
	20,258	20,000	— 0,258	— 5,28

Ehe die vorstehenden Zahlen zu definitiven Rechnungen benutzt werden können, muss man an ihnen eine Correction anbringen, welche der Benetzungswärme des Bariumsulfats und -carbonats entspricht. Directe Versuche haben mir ergeben, dass beide Salze, in den obigen Bestimmungen entsprechenden Mengen zu 100 Grm. Wasser gesetzt, die Temperatur derselben um 0,008 erhöhen, also eine Benetzungswärme von + 0,16 Cal. pro Atom entwickeln. Zieht man diese ab, so kommt im Mittel (vgl. die Formel auf S. 4)

$$L = +\,6{,}26,\ \Lambda = -\,6{,}46 \text{ und } W = -\,5{,}21 \text{ und } -\,5{,}46 \text{ Cal.},$$

je nachdem man von $BaSO_4 + K_2CO_3$ oder $BaCO_3 + K_2SO_4$

ausgegangen ist. Die letzteren Zahlen mussten der Theorie gemäss gleich sein; der geringe Unterschied, der nur eben die Versuchsfehler übersteigt, ist möglicher Weise einer Verschiedenheit der Schmelzung zuzuschreiben. Aus den Zahlen ergiebt x, der zersetzte Antheil, Bariumsulfat zu 90,2, resp. 92,2 Procent. Die chemischen Analysen in der oben angegebenen Weise ausgeführt, gaben 90,2, 90,5 und 89,2 % Zersetzung bei $BaSO_4 + K_2CO_3$, also eine genügende Uebereinstimmung.

In eben derselben Weise habe ich die Zersetzung des Bariumsulfats durch Natriumcarbonat untersucht.

$^1/_{200}\,BaSO_4 + {}^1/_{200}\,Na_2CO_3 = 1{,}675$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	16,925	17,180	+ 0,255	+ 5,22 Cal.
	16,804	17,061	+ 0,257	+ 5,26
	16,830	17,087	+ 0,257	+ 5.26
Geschmolzen, frisch	16,936	17,066	+ 0,130	+ 2,66
„ nach 7 Mon.	20,326	20,448	+ 0,122	+ 2,50
	20,396	20,418	+ 0,122	+ 2,50

$^1/_{200}\,BaCO_3 + {}^1/_{200}\,BaSO_4 = 1{,}675$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	17,128	17,158	+ 0,030	+ 0,61 Cal.
	16,990	17,026	+ 0,036	+ 0,73
	17,080	17,110	+ 0,030	+ 0,61
Geschmolzen, frisch	14,942	15,076	+ 0,134	+ 2,74
	14,812	14,944	+ 0,132	+ 2,70
„ 7 Mon. alt	20,112	20,224	+ 0,112	+ 2,29
	20,160	20,275	+ 0,115	+ 2,35

Auch hier muss die oben erwähnte Benetzungswärme in Abzug gebracht werden. Aus den Daten für $BaSO_4 + Na_2CO_3$ berechnet sich eine Zersetzung von 59,8 % in der Schmelze, aus denen für $BaCO_3 + Na_2SO_4$ ein Rückstand von 63,7 % Bariumcarbonat. Auch hier zeigt sich eine kleine Abweichung, wahrscheinlich aus dem gleichen Grunde, wie oben. Die chemische Analyse ergab 62,2, 63,0 und 62,2 Procent.

Durch die hinlängliche Uebereinstimmung der directen Analyse mit den calorimetrischen Ermittelungen ist die Zulässigkeit der letzteren bestätigt worden; und ich wende mich nun zu Combinationen, bei welchen die erstere nicht möglich

ist und über deren Wechselzersetzungen wir erst durch die calorimetrische Methode Aufschluss erlangen.

$^1/_{100}\,KCl + {}^1/_{200}\,BaSO_4 = 1{,}89$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	15,168	14,712	— 0,456	— 9,33 Cal.
	16,260	15,806	— 0,454	— 9,27
	16,007	15,552	— 0,455	— 9,29
Geschmolzen, frisch	15,676	15,241	— 0,435	— 8,90
„ nach 7 Mon.	19,790	19,380	— 0,410	— 8,39
	19,775	19,366	— 0,409	— 8,37
	19,790	19,382	— 0,408	— 8,35

$^1/_{200}\,K_2SO_4 + {}^1/_{200}\,BaCl_2 = 1{,}89$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	16,282	16,322	+ 0,040	+ 0,82
	16,142	16,182	+ 0,040	+ 0,82
Geschmolzen, frisch	16,188	15,760	— 0,428	— 8,76
„ nach 7 Mon.	19,696	19,282	— 0,410	— 8,39
	19,802	19,394	— 0,408	— 8,37
	19,820	19,412	— 0,408	— 8,37

Wie aus diesen Zahlen zu ersehen ist, entspricht die Zersetzung in der Schmelzhitze einigermaassen der in wässriger Lösung; es bildet sich hauptsächlich schwefelsaurer Baryt und Chlorkalium. Unmittelbar lassen sich die Zahlen nicht zu genauer Rechnung benutzen, da sie bei etwas abweichenden Temperaturen gefunden worden sind; unzweifelhaft geht aber doch aus ihnen hervor, dass die Zersetzung nicht ganz vollständig ist, sondern dass sich noch etwas Chlorbarium neben schwefelsaurem Kali unzersetzt halten kann. Will man die Lösungswärme des Gemenges von KCl und $BaSO_4$, d. h. die Lösungswärme des KCl auf 19,7° beziehen, so dienen dazu die ausführlichen Bestimmungen von Winkelmann[1]), welche eine Correction von 0,03 Cal. für KCl und 1° ergeben. Mit derselben und unter Berücksichtigung der Benetzungswärme folgt die Zusammensetzung der Schmelze übereinstimmend zu 90,8 Aeq. $BaSO_4$ und KCl und 9,2 Aeq. BaCl und K_2SO_4.

[1]) Pogg. Ann. 149, 1 (1873).

Aehnlich müssen die folgenden Versuche mit den entsprechenden Natronsalzen berechnet werden.

$^1/_{100}\,NaCl + ^1/_{200}\,BaSO_4 = 1,73$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	16,698	16,580	— 0,118	— 2,41 Cal.
	16,896	16,778	— 0,118	— 2,41
Geschmolzen, frisch	16,926	16,812	— 0,114	— 2,33
„ nach 7 Mon.	19,802	19,700	— 0,102	— 2,09
	19,849	19,646	— 0,103	— 2,11
	19,838	19,738	— 0,100	— 2,05

$^1/_{200}\,Na_2SO_4 + ^1/_{200}\,BaCl_2 = 1,73$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	17,222	17,576	+ 0,354	+ 7,25
	17,066	17,420	+ 0,354	+ 7,25
Geschmolzen, sofort	16,710	16,600	— 0,110	— 2,25
	16,926	16,812	— 0,114	— 2,33
„ nach 7 Mon.	20,006	20,904	— 0,102	— 2,09
	29,993	19,889	— 0,104	— 2,13

Hier, wie bei der vorigen Combination zeigen die Schmelzen der reciproken Gemenge identische Lösungswärmen. Ich habe dieselben hier gerade nicht gleich erwartet, da auch über dem Gebläse die Masse nicht klar floss, sondern immer einen ungeschmolzenen Bodensatz enthielt. Derselbe hat indessen die nahezu vollständige Umsetzung nicht beeinträchtigt, denn aus den Zahlen berechnet sich unter Berücksichtigung der oben erwähnten Correctionen ein Gehalt von nur 2,8 Proc. $BaCl_2$ in der Schmelze.

Von den Combinationen der Alkalisalze giebt $K_2SO_4 + Na_2Cl_2$ und umgekehrt kein Resultat, weil die Summen der Lösungswärmen $K_2SO_4 + Na_2Cl_2$ und $K_2Cl_2 + Na_2SO_4$ sehr nahe gleich sind. Dagegen giebt $K_2CO_3 + Na_2Cl_2$ eine genügende Differenz.

$^1/_{200}\,K_2CO_3 + ^1/_{100}\,NaCl = 1,275$ Grm.

	t_1	t_2	$t_1 - t_2$	Q
Gemengt	18,082	18,272	+ 0,190	+ 3,68 Cal.
	18,188	18,376	+ 0,188	+ 3,64
	18,254	18,448	+ 0,194	+ 3,76
	18,190	18,382	+ 0,192	+ 3,72

	t_1	t_2	$t_1 - t_2$	Q
Geschmolzen, frisch	13,825	13,756	— 0,069	— 1,41 Cal.
„ nach 7 Mon.	17,734	17,608	— 0,126	— 2,58
	17,812	17,686	— 0,126	— 2,58

$^1/_{100}$ KCl + $^1/_{200}$ Na_2CO_3 = 1,275 Grm.

Gemengt	17,760	17,586	— 0,174	— 3,56
	17,970	17,792	— 0,178	— 3,64
	17,958	17,782	— 0,176	— 3,60
Geschmolzen, nach 7 Monaten	17,980	17,850	— 0,130	— 2,66
	18,016	17,884	— 0,132	— 2,70
	18,028	17,894	— 0,134	— 2,74

In der ersten Schmelze sind nach diesen Zahlen 86,0 Aeq. KCl und Na_2CO_3, also 14,0 Aeq. NaCl und K_2CO_3 enthalten, in der zweiten 87,7 und 12,3 Aeq.

Endlich habe ich das Schmelzprodukt aus K_2SO_4 + Na_2CO_3 und K_2CO_3 + Na_2SO_4 calorimetrisch untersucht. Die erhaltenen Zahlen lassen sich indessen den oben über die Schmelze K_2CO_3 + Na_2CO_3 und ähnlich mitgetheilten Beobachtungen zufolge nicht zur Berechnung der Umsetzung benutzen, sondern geben nicht viel mehr als einen Anhaltspunkt dafür, dass wirklich alle vier möglichen Salze sich gebildet haben.

$^1/_{200}$ K_2SO_4 + $^1/_{200}$ Na_2CO_3 = 1,40 Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	18,608	18,580	— 0,028	— 0,57 Cal.
	18,594	18,568	— 0,026	— 0,53
	18,528	18,504	— 0,024	— 0,49
	18,544	18,516	— 0,028	— 0,57
Geschmolzen, frisch	18,606	18,650	+ 0,044	+ 0,90
„ nach 7 Mon.	18,444	18,474	+ 0,030	+ 0,61
	18,406	18,438	+ 0,032	+ 0,65

$^1/_{200}$ K_2CO_3 + $^1/_{200}$ Na_2SO_4 = 1,40 Grm.

Gemengt	20,648	20,976	+ 0,328	+ 6,71
	20,632	20,956	+ 0,324	+ 6,63
	20,666	20,996	+ 0,330	+ 6,75
Geschmolzen, nach 7 Monaten	20,300	20,338	+ 0,038	+ 0,78
	20,342	20,376	+ 0,034	+ 0,70

Es scheint sich vorherrschend K_2SO_4 und Na_2CO_3 ge-

bildet zu haben; eine Berechnung wäre illusorisch, da die Voraussetzung, dass die Salze mit gleicher Basis oder gleicher Säure ihre Lösungswärme gegenseitig nicht beeinflussen, hier nicht zutrifft.

Aus dem vorstehend mitgetheilten Zahlenmaterial geht, wie dürftig es auch sei, eine Relation mit Sicherheit hervor, wenn man die Umsetzungsverhältnisse mit der Wärmeentwicklung bei der Bildung der Salze aus ihren Elementen vergleicht: die Salze, welche die grössere Bildungswärme haben, bilden sich in grösserer Menge. Die nachstehende Tabelle enthält unter *Q* die Summe der Bildungswärmen der festen Salze, bezogen auf Säuren und Basen in wässriger Lösung, und unter *P* den Procentantheil der beigeschriebenen Salze in der Schmelze.

	P	*Q*
$BaSO_4 + K_2CO_3$	8,8	36,9 + 13,7 = 50,6 Cal.
$BaCO_3 + K_2SO_4$	91,2	21,9 + 37,7 = 59,6
$BaSO_4 + Na_2CO_3$	38,2	36,9 + 14,6 = 51,5
$BaCO_3 + Na_2SO_4$	61,8	21,9 + 30,9 = 52,8
$BaSO_4 + K_2Cl_2$	90,8	36,9 + 36,3 = 73,2
$BaCl_2 + K_2SO_4$	9,2	25,7 + 37,7 = 63,4
$BaSO_4 + Na_2Cl_2$	97,2	36,9 + 29,9 = 66,8
$BaCl_2 + NaSO_4$	2,8	25,7 + 30,9 = 56,6
$K_2CO_3 + Na_2Cl_2$	13,2	13,7 + 29,9 = 43,6
$K_2Cl_2 + Na_2CO_3$	86,8	36,3 + 14,6 = 50,9
$K_2SO_4 + Na_2CO_3$	>50	37,7 + 14,6 = 52,3
$K_2CO_3 + Na_2SO_4$	<50	13,7 + 30,9 = 44,6

Man überzeugt sich, dass *P* und *Q* bei correspondirenden Salzpaaren sich in gleichem Sinne ändern.

Dies Verhalten entspricht ganz der alten Beobachtung, dass die Verbindungen mit grösserer Bildungswärme sich im Allgemeinen mit Vorliebe bilden. Es widerspricht aber durchaus der sehr verfehlten Form, welche Berthelot in seinem „dritten Princip" (Essai de mécanique chimique, Paris 1879) dieser Erfahrung gegeben hat. Diesem Princip zufolge soll sich die Verbindung mit grösserer Bildungswärme aus-

schliesslich bilden, und chemische Gleichgewichte können sich nur in Ausnahmefällen herstellen, wo die reagirenden Stoffe theilweise dissociirt[1]) sind. Das heisst aber nichts anderes, als den ganzen Fortschritt über die starre Bergmann'sche Affinitätstheorie, die wir Berthelot's genialem Landsmann C. L. Berthollet verdanken, annulliren. Bekanntlich ist Berthelot in letzter Zeit dahin gelangt, auch die stabilsten Verbindungen als theilweise dissociirt anzusehen, um die Reactionen, die seinem Princip entgegen sind, erklären zu können, wodurch das Princip seine Bedeutung zur Vorausbestimmung der Reactionen allerdings gänzlich verliert.

Dorpat, October 1881.

Ueber das Phrenosin, einen neuen stickstoffhaltigen phosphorfreien specifischen Gehirnstoff;

von

J. L. W. Thudichum.

Darstellung. Zur Darstellung des Phrenosins benutzt man die weisse Materie, welche sich aus heissen Alkohol-Auszügen des Gehirns beim Kühlen absetzt. Dieselbe wird auf einem Tuch gesammelt, gepresst und mit grossen Mengen Aether vollständig erschöpft. Wird sie dann aus Alkohol

---

[1]) Ich kann nicht umhin, gelegentlich auf den beständigen Missbrauch des Wortes Dissociation hinzuweisen, der seit einiger Zeit in chemischen Schriften zu Tage tritt. Statt dasselbe bei seiner ursprünglichen Bedeutung chemische Zersetzung durch Wärme zu lassen, wendet man es mit erstaunlicher Vorliebe in allerlei Fällen an, wo theilweise Zersetzungen stattfinden, seien dieselben auch durch irgend welche andere Agentien veranlasst. Namentlich werden die Zerlegungen durch die chemische Wirkung des Wassers beinahe ausnahmelos fälschlicher Weise „Dissociation" genannt.

umkrystallisirt, so stellt sie die Substanz dar, welche Cerebrot, cerebrische Säure, Cerebrin und Protagon genannt worden ist. Sie lässt sich durch fractionirte Lösung und Fällung in Weingeist oder Alkohol in eine grosse Zahl von Produkten spalten, in welchen der Phosphor von 0,1 pCt. bis beinahe 3,0 pCt. schwanken kann. Ausserdem enthält sie Alkalien und Erden, namentlich Kali, in Mengen, welche von Spuren bis zu 1,6 pCt. wechseln.[1])

Es ist also nicht schwer, vermittelst dieser Fractionirung eine kleine Menge von Substanz mit sehr niedrigem Phosphorgehalt zu isoliren, und diese durch Wiederholung des Processes noch ferner von Phosphor zu befreien, bis sie nur noch wenige Zehntausendstel davon enthält. Allein dabei sammelt sich der Phosphor in den anderen Portionen an, die vielleicht neun Zehntel des Materials betragen. Und diese letzteren von Phosphorsubstanz zu befreien, ist keine leichte Aufgabe. Es würde mich hier zu weit führen, die Einzelheiten der Processe zu beschreiben, vermöge derer ich diese Schwierigkeit überwunden habe.[2]) Ich muss mich begnügen, die Principien anzugeben, auf welche dieselben gegründet sind. Die phosphorhaltigen Substanzen sind in kaltem absolutem Alkohol viel löslicher, als die Cerebrinsubstanzen. Man krystallisirt daher aus absolutem Alkohol so oft um, als die Mutterlauge noch Niederschläge mit alkoholischem Platinchlorid, oder weingeistiger Lösung von Cadmiumchlorid giebt. Diese Mutterlaugen haben ausserdem noch den Vortheil, dass sie bei langem Stehen beinahe reines Kerasin im krystallisirten Zustand absetzen. Wenn sich der Phosphor in der zu reinigenden Substanz nicht mehr vermindert, wird ihre Lösung mit Bleizucker in Alkohol behandelt. Dadurch wird abermals phosphorhaltige Substanz ausgefällt, allein auch die cerebrinige Säure, welche keinen

---

[1]) Man sehe die Einzelheiten dieser Thatsachen in dem Artikel: „Note and Experiments on the alleged Existence in the Brain of a Body termed Protagon.“ Ann. of Chem. Med. **1**, 254 (1879).

[2]) Nähere Beschreibung derselben in den im nächsten Artikel angeführten Reports etc. für 1879, und in Ann. Chem. Med. **2**, 1 (1881).

Phosphor enthält, fällt zum Theil dabei nieder. Nach Entfernung des Bleis aus dem kochenden Filtrat wird die gelöst bleibende Substanz wieder isolirt, mit Alkohol gelöst, mit viel weingeistiger Lösung von Cadmiumchlorid gemischt und erkalten gelassen. Der Absatz wird vom Alkohol befreit, in Aether suspendirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Dabei wird fast alle phosphorhaltige Substanz in Form einer merkwürdigen Verbindung[1]) mit Schwefel-Cadmium mit kanariengelber Farbe von dem Aether gelöst, während die Cerebrinsubstanz mit dem überschüssigen Schwefelcadmium ungelöst bleibt; von dem letzteren wird sie dann durch kochenden Alkohol getrennt. Man hat nun eine Mischung von Phrenosin, Kerasin und cerebriniger Säure vor sich, aus welcher man das Phrenosin durch fractionirte Krystallisation abscheidet. Man löst die Mischung in viel absolutem Alkohol auf und lässt langsam auf 28° erkalten. Dann trennt man Lösung vom Niederschlag so schnell als möglich. Der Niederschlag besteht hauptsächlich aus Phrenosin, die Lösung enthält hauptsächlich Kerasin und cerebrinige Säure. Phrenosin so isolirt und noch sieben Mal auf dieselbe Weise umkrystallisirt, ist bis auf weniger als ein Procent Beimischung rein.

Eigenschaften. Das so dargestellte Phrenosin ist ganz weiss, geschmack- und geruchlos. Es wird aus seiner Lösung in absolutem Alkohol in weissen Rosetten abgesetzt, die viel opaker als Niederschläge anderer Cerebrinsubstanzen und daher mit dem Auge oder dem Mikroskop leicht zu erkennen sind: Das Phrenosin schwillt beim Kochen mit Wasser nicht auf, wird nicht stärkekleisterartig wie die ungereinigte Cerebrinsubstanz, sondern bleibt pulverig, und wird nur ein klein wenig flockiger. Mit Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur übergossen, wird es erst gelb, und geht in Lösung, dann wird die Lösung purpurfarbig und scheidet Flocken ab. Bei der Elementaranalyse giebt es Zahlen, deren Durchschnitt zur Formel $C_{41} H_{79} NO_8$ führt. Dabei wird der Stickstoff als Ammoniak etwas zu niedrig, aber als Gas etwas zu hoch

[1]) Reports etc. New Series No. III. S. 169 (1874).

gefunden, selbst wenn die Verbrennung im Vacuum ausgeführt wird. Beim Erhitzen in der Proberöhre schmilzt das Phrenosin mit Veränderung, giebt unter heftigem Kochen viel Wasser ab und wird in eine in Alkohol ganz unlösliche, in Aether leicht lösliche braune Masse verwandelt. Beim Erhitzen mit kaustischem Baryt, namentlich unter Druck, wird es schnell zersetzt, und je nach der Dauer des Erhitzens werden drei, vier oder fünf Produkte erhalten, deren zwei Alkaloïde, zwei Säuren sind, während eins ein Zucker ist. Beim Erhitzen mit sehr verdünnter Schwefelsäure unter Druck werden, bei sehr langer Dauer des Processes, nur drei Hauptprodukte erhalten, ein Zucker, eine Säure und ein Alkaloïd, das letztere als schwefelsaures Salz. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Alkohol wird das Phrenosin schnell zersetzt; es bildet sich der Aethyläther einer Fettsäure und das Sulfat eines Alkaloïds. Ich werde diese Produkte im Folgenden näher beschreiben.

Zersetzung des Phrenosins durch Schwefelsäure. Bei meinen Versuchen[1]) wurden meistens 30 Grm. Phrenosin mit mehr als dem zehnfachen Gewicht (353 Ccm.) Schwefelsäure von 2 pCt. Stärke gemischt, in eine bleierne Röhre eingeschlossen und während 24 Stunden auf 130° erhitzt. Dann wurde die Röhre geöffnet und die Flüssigkeit entfernt; die Röhre wurde dann mit frischer Säure von derselben Stärke gefüllt, geschlossen und abermals während 24 Stunden auf 130° erhitzt. Wenn die der Röhre entzogene Flüssigkeit nach geeigneter Behandlung und Concentration keine Reaction auf Zucker mehr gab, wurde die Chemolyse als beendigt betrachtet. Der Process dauerte bei jeder Röhre wenigstens 14, bei einigen Röhren 17 Tage, bei wenigen sogar 24 Tage.

Die aus der Röhre entfernte Säure wurde alsbald mit kohlensaurem Baryt behandelt, und das Filtrat wurde in einer Flasche unter vermindertem Luftdruck bei 30° bis 40° eingedampft. In dem Rückstand bildeten sich beim Stehen Krystalle; diese waren sehr hart und liessen sich von ihrer

---

[1]) Siehe nähere Beschreibung in Ann. Chem. Med. 2, 8 (1881).

Mutterlauge durch Abspülen mit ein wenig Wasser leicht trennen.

Cerebrose, ein neuer krystallisirender Zucker, $C_6H_{12}O_6$. Die Krystalle wurden in Wasser gelöst, die Lösung wurde mit etwas Thierkohle behandelt und abermals im Vacuum verdampft. Es wurden weisse, harte Krystalle erhalten, die jedoch so klein waren, dass man sie nicht krystallographisch bestimmen konnte. Die Mutterlauge erstarrte zu einem Krystallbrei. Die Krystalle gaben bei der Analyse Zahlen, welche zur Formel $C_6H_{12}O_6$ führten. Dieselben Zahlen wurden bei der Analyse des Rückstandes von der ersten, unkrystallisirbaren Mutterlauge erhalten. Die Cerebrose wird durch die Fehling'sche Flüssigkeit oxydirt, und zwar scheint eine gewisse Menge derselben, welche fünf Theile Glukose zur vollständigen Entfärbung bedarf, sechs Theile Cerebrose zur Erreichung desselben Effectes zu erfordern. Die wässrige Lösung der Cerebrose dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, und zwar ist die sogenannte specifische Rotation $= + 70^0 40'$. Unmittelbar nach der Lösung ist die Rotation ein wenig höher, wird aber nach 24 Stunden beständig. Cerebrose wird durch basisches Bleiacetat oder durch Bleizucker und Ammoniak vollständig aus ihrer Lösung in Wasser niedergeschlagen. Sie ist in Weingeist löslich, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol. Eine Reihe untergeordneter Reactionen derselben sind bereits in Reports etc., New Series, No. VIII, S. 140 (1876) beschrieben. Mit Gallensäuren, Oelsäure und dem unten zu beschreibenden Sphingosin giebt die Cerebrose in Gegenwart von Vitriolöl die Pettenkofer'sche Reaction.

Cerebrosische Säure, $C_6H_{10}(H_2)O_6$. Durch langes Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° wird die Cerebrose zuerst in einen unkrystallisirbaren Syrup, später in eine Säure verwandelt. Die letztere liefert ein Barytsalz, welches 43,50 pCt. Barium enthält, und daher wahrscheinlich nach der Formel $C_6H_{10}BaO_6$ zusammengesetzt ist. Diese Säure reducirt die alkalische Kupferlösung nicht, giebt aber, wie die Cerebrose, mit den sonst noch erforderlichen Reagentien die Pettenkofer'sche Probe. Erhitzt man Phre-

nosin mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck bei 130° so lange, bis es ganz zersetzt ist, aber ohne die Schwefelsäure zu wechseln, so erhält man gar keine Cerebrose, sondern nur cerebrosische Säure neben einigen Anhydriden, Caramelen der Cerebrose, des Psychosins und des Phrenosins selber, und anderen zu beschreibenden Produkten.

Sphingosin, ein neues Alkaloïd, $C_{17}H_{35}NO_2$. Der feste Rückstand von der Chemolyse des Phrenosins in den oben beschriebenen Bleiröhren wird mit Wasser gewaschen, in heissem Weingeist aufgelöst und mit Thierkohle entfärbt. Die Lösung wird dann zur Trockne verdampft und der gepulverte Rückstand mit Aether erschöpft. Eine neue Fettsäure, die Neurostearinsäure, geht in Lösung, während das Sphingosin als schwefelsaures Salz ungelöst zurückbleibt. Dieses ist auch beinahe unlöslich in Alkohol. Um die freie Base zu erhalten, muss man das Sulfat in Wasser vertheilen und einige Zeit erwärmen, um es aufquellen zu lassen. Man setzt dann viel kaustisches Alkali zu der Mischung und erhitzt, bis die Base als Oel auf die Oberfläche der alkalischen Lösung steigt. Man kann nun das Oel abheben. Lässt man es auf der Mischung erkalten, so vertheilt es sich zum Theil wieder in Flocken in der Flüssigkeit. Man kann es dann durch Aether mit gelinder Bewegung ausziehen. Es ist jedenfalls gut, das Oel sowohl in Aether, als in absolutem Alkohol aufzulösen, weil dadurch Reste von Sulfat entfernt werden.

Aus seiner Lösung in Alkohol oder Aether wird das Sphingosin durch Schwefel- oder Salzsäure als Salz der respectiven Säure gefällt. Die Lösungen hinterlassen es beim Verdampfen im krystallinischen Zustand. Es ist unlöslich in Wasser; seine Salze sind aber darin mehr oder weniger löslich. Mit Vitriolöl allein giebt es keine purpurne Reaction; wird der Mischung jedoch eine dicke Lösung von Zucker oder Cerebrose zugesetzt, so erscheint die Purpurfarbe augenblicklich. Bei der Elementaranalyse giebt das Sphingosin Zahlen, welche zur Formel $C_{17}H_{35}NO_2$ führen. Es ist indessen leichter, die Base als Sulfat zu analysiren, wobei Zahlen gefunden werden, welche mit der Theorie äus-

serst genau übereinstimmen. Das Sulfat enthält 14,37 pCt. SO_4, und seine Formel ist daher $2(C_{17}H_{35}NO_2) + H_2SO_4$. Das salzsaure Sphingosin, $C_{17}H_{35}NO_2 + HCl$, krystallisirt in speerförmigen Nadeln, ist etwas löslich in Alkohol, mehr löslich in warmem als kaltem Wasser. Doppelsalze mit metallischen Chloriden sind nur schwer zu erhalten. Die Salze werden in Gegenwart freier Säure löslich oder löslicher; es ist nicht unwahrscheinlich, dass neutrale, saure und basische Salze dargestellt werden können. Auch mit kaustischem Kali verbindet sich Sphingosin (in Aether) bei Abwesenheit allen Wassers.

Neurostearinsäure, eine neue Fettsäure, $C_{18}H_{36}O_2$. Die Aetherlösung, welche von dem Sphingosinsulfat abfiltrirt worden ist, setzt nach Concentration und Abkühlen eine krystallinische Masse ab. Diese wird isolirt und in Barytsalz verwandelt. Das letztere wird mit kochendem Alkohol erschöpft und dann mit Weinsäure und Wasser zersetzt. Aether nimmt nun eine Säure auf, welche weiss, fein krystallisirt ist, bei der Analyse Zahlen giebt, die zur Formel $C_{18}H_{36}O_2$ führen, und viele Salze liefert. Ihre merkwürdigste Eigenschaft ist, dass die Säure erst bei 84° schmilzt. Die ihr isomere Stearinsäure schmilzt schon bei 69,5°. Wir haben also hier das merkwürdige Phänomen der Isomerie, von welcher in der Thierchemie seither, wenn überhaupt welche, nur sehr wenige Beispiele existiren. Man wird an die Milchsäure denken. Ich habe letzthin gezeigt[1]), dass es drei isomere Cholsäuren giebt. Auch habe ich zwei isomere Leucine aus Eiweisssubstanzen dargestellt. Diese Thatsachen mahnen zu eingehenden Forschungen über dieses Phänomen, welches gegenwärtig, nach meiner Ansicht, dem Fortschritt der Thierchemie Hindernisse in den Weg legt.

Psychosin, eine neue Base, $C_{23}H_{45}NO_7$. Wenn man das Phrenosin nur kurze Zeit mit zersetzenden Reagentien behandelt, so wird weder Cerebrose noch Sphingosin, sondern eine complicirter als das letztere zusammengesetzte Base erhalten. Dieselbe, bereits von mir im Jahre 1876

---

[1]) Ann. Chem. Med. 2, 277 ff. (1881).

beschrieben[1]), habe ich Psychosin benannt. Man erhält sie, indem man Phrenosin mit seinem doppelten Gewicht krystallisirten Barythydrats und seinem gleichen Gewicht Wasser unter Druck während zwei bis drei Stunden auf 100° bis 120° erhitzt. Aus dem vom kaustischen Baryt durch Wasser befreiten Produkt wird durch kalten Alkohol das Psychosin ausgezogen. Es krystallisirt aus dem concentrirten Alkoholauszug. Es wird am besten durch Auflösen in verdünnter wässriger Salpetersäure, Fällen durch Phosphormolybdänsäure, Zersetzen des Niederschlages mit Baryt etc. gereinigt. Auch kann man es in Wasser und Salzsäure auflösen, filtriren und durch wenig Ammoniak oder Kali fällen. Allein das so gefällte Alkaloïd ist hydratisirt, sehr voluminös und kaum zu trocknen. Das Alkaloïd hat viele merkwürdige Eigenschaften. So z. B. wird es durch überschüssige Salpetersäure und Salzsäure aus seinen Lösungen vollständig gefällt. Mit Vitriolöl ein wenig erwärmt, giebt es ohne Zuckerzusatz die Purpurfarbe. Wird es mit verdünnter Schwefelsäure lange unter Druck auf 120° erhitzt, so zerfällt es in Cerebrose und Sphingosin. Für sich erhitzt liefert es eine tiefbraune Substanz, welche ein Anhydrid, Caramel des Psychosins ist. Man kann Psychosin auch durch etwa einstündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Phrenosin mit Schwefelsäure darstellen. Es bildet sich Neurostearinsäureäther, der in kaltem Weingeist wenig löslich ist, und schwefelsaures Psychosin, welches in Lösung bleibt. Man behandelt die Lösung mit Aetzkalk in Pulverform. Die abfiltrirte Alkohollösung von Psychosin (mit ätherschwefelsaurem Kalk) wird verdampft; das stärkeartige Psychosin wird dann durch einen der oben beschriebenen Processe gereinigt. Von Sphingosin wird es durch Behandeln mit Salzsäure befreit; das salzsaure Sphingosin ist bei 0° in Wasser wenig löslich.

Ich habe hier noch einige Produkte zu erwähnen, die bei allen Chemolysen des Phrenosins in kleinen Mengen

---

[1]) Reports etc. New Series No. VIII, S. 135 ff. (1876).

erhalten werden, aber auch in grösseren Quantitäten dargestellt werden können.

Hydrat des Phrenosins. Wenn das Phrenosin in Weingeist oder Wasser nur kurze Zeit mit etwas Schwefelsäure erhitzt wird, so nimmt es Wasser auf, ohne etwas abzugeben; die Zusammensetzung dieses Körpers scheint der Formel $C_{41}H_{81}NO_9$ zu entsprechen.

Aesthesin, ein neues schwach basisches Produkt, $C_{35}H_{69}NO_3$. Nach der ersten Hydratation wird aus Phrenosin die Cerebrose abgespalten, und es bleibt ein in Aether lösliches Produkt, welches in sechsseitigen Tafeln krystallisirt, die so dünn und gekrümmt sind, dass sie unter dem Mikroskop als sichelförmige Nadeln erscheinen. Für sich mit Schwefelsäure erwärmt, giebt diese Substanz keinen Purpur, aber bei Zusatz von Zucker oder Cerebrose sogleich. Bei der Elementaranalyse giebt sie Zahlen, welche zur Formel $C_{35}H_{69}NO_3$ führen. Es ist also Phrenosin, von welchem die Elemente der Cerebrose abgespalten worden sind.

Neurostearinsäureäther,

$C_{20}H_{40}O_2$ oder C_2H_5, $C_{18}H_{35}O_2$.

Dieser Aether wird durch Kochen von Phrenosin mit schwefelsäurehaltigem Alkohol direct und schnell erhalten. Er wird gereinigt: durch Lösen in Aethyläther und Schütteln der Lösung mit verdünnter Natronlauge, Abdestilliren des Aethyläthers und mehrmaliges Umkrystallisiren des Neurostearinsäureäthers aus Alkohol. Dieses Produkt wird nun im Vacuum destillirt. Das reine Produkt liefert bei der Analyse Zahlen, welche genau mit der Formel $C_{20}H_{40}O_2$ stimmen. Bei der Zersetzung mit kaustischem Alkali unter Druck wird Alkohol und Neurostearinsäure erhalten.

Caramel des Phrenosins. Wird Phrenosin in einem Liebig'schen Trockenapparat im Oelbad auf 150°—200° erhitzt, während ein trockner Luftstrom über dasselbe streicht, so verliert es nach mehreren Stunden, unter Schmelzung und Braunfärbung, je nach Umständen in verschiedenen Experimenten 10 bis 12 pCt. an Gewicht. Es wird etwas braune Materie verflüchtigt, aber das gesammelte Wasser beträgt

$4^1/_2$ Mol. auf ein Mol. des Phrenosins. Man kann daher annehmen, das Produkt sei ein Caramel, hervorgebracht aus Phrenosin durch den Verlust von vier Mol. Wasser, und dass seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{41} H_{71} NO_4$ ausgedrückt werde. Es ist vollständig in Aether löslich und daraus zum Theil durch Alkohol fällbar.

Das Phrenosin wird leicht nitrirt und bromirt.

Constitution des Phrenosins. Nach dem Obigen ist das Phrenosin ein Körper, der sich als durch Zusammentreten einer Base, einer Säure und eines Zuckers unter Ausscheidung von Wasser entstanden denken lässt, gemäss der folgenden Formel:

1 Mol. Sphingosin	$C_{17} H_{35} NO_2$
+ 1 Mol. Neurostearinsäure.	$C_{18} H_{36} O_2$
+ 1 Mol. Cerebrose	$C_6 H_{12} O_6$
— 2 Mol. Wasser	$H_4 O_2$
Lässt ein Mol. Phrenosin	$C_{41} H_{74} NO_8$

Analytisch dargestellt ist die Gleichung wie folgt:

$$C_{41} H_{79} NO_8 + 2 H_2O = C_{17} H_{35} NO_2 + C_{18} H_{36} O_2 + C_6 H_{12} O_6.$$

Psychosin entsteht aus Phrenosin nach der Gleichung:

$$C_{41} H_{79} NO_8 + H_2O = C_{23} H_{45} NO_7 + C_{18} H_{36} O_2.$$

Aesthesin entsteht aus Phrenosin nach der Formel:

$$C_{41} H_{79} NO_8 + H_2O = C_{35} H_{69} NO_3 + C_6 H_{12} O_6.$$

Psychosin spaltet sich nach der Gleichung:

$$C_{23} H_{45} NO_7 + H_2O = C_6 H_{12} O_6 + C_{17} H_{35} NO_2.$$

Aesthesin spaltet sich nach der Formel:

$$C_{35} H_{69} NO_3 + H_2O = C_{17} H_{35} NO_2 + C_{18} H_{36} O_2.$$

Bemerkungen zu der Abhandlung: „Ueber einige neue Gehirnstoffe. Von Eugen Parcus“;

von

J. L. W. Thudichum.

Im 24. Bande dieses Journals, S. 310—340 hat Herr Eugen Parcus eine Abhandlung über die im Gehirn höherer Thiere vorkommenden phosphorfreien und stickstoffhaltigen Substanzen, deren Complex in chemischen Schriften nicht selten als Cerebrin bezeichnet wird, veröffentlicht. Die der Abhandlung zu Grunde liegenden Untersuchungen sind in der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Leipzig auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Drechsel ausgeführt worden. Im Laufe der Abhandlung wird auch meiner Untersuchungen über Gehirnstoffe Erwähnung gethan, und zwar auf eine Weise, die mich in Erwägung der eben berührten Umstände nöthigt, den Inhalt der Abhandlung einer näheren Betrachtung zu unterziehen.

Herr Parcus beginnt seine Darstellung mit einer Einleitung, derart sie den meisten, namentlich den in Deutschland erschienenen Versuchen über Gegenstände der Chemie des Gehirns vorangeschickt zu werden pflegt. Man könnte dieser Einleitung kaum zum Vorwurf machen, dass sie nicht vollständig ist, dass sie z. B. der Entdeckung der grossen Menge von Phosphor im Hirn durch Hensing (1715), der ersten Untersuchung der Hirnasche durch Spielmann (1766) und der Untersuchungen des ganzen Gehirns von Mönch, Gurman, Buerhus und Thouret (1790) keine Erwähnung thut, wenn nicht auch die wichtigen Arbeiten von Gobley (1846—1856), auf denen unsere Kenntniss der phosphor- und stickstoffhaltigen Substanzen beruht, wie gewöhnlich, mit Stillschweigen übergangen wären. Einige Kenntniss derselben hätte den Autor vor manchen seiner Darstellung anhaftenden Irrthümern beschützen können. Das Lecithin z. B. ist von Gobley entdeckt und benannt worden; die drei Hauptconstituenten desselben, die Glycerinphosphorsäure, die

Margarin- und Oelsäure sind von ihm daraus abgespalten und in reinem Zustand dargestellt worden. Aber Herr Parcus schreibt die Entdeckung des Lecithins einem Autor zu, welcher erst 18 Jahre nach Gobley zu arbeiten anfing (Diaconow 1868). Derartigen neuen Entdeckungen begegnen wir nicht selten in den Publicationen einer kleinen Gruppe von Leuten, welche nur das zu glauben vorgeben, was sie selbst zu Papier gebracht, aber auch hierin keine Consequenz zeigen, und z. B. Protagon erst als Entdeckung preisen, und dann, wenn es das zum zweiten Male entdeckte Lecithin zu preisen gilt, als Irrthum verwerfen. Weder Lecithin, noch Protagon, noch Cerebrin waren Entdeckungen dieser Schule.

Was Herr Parcus über das sogenannte Protagon sagt, zeigt, dass er empfänglich ist für die Resultate von Arbeiten, welche den seinen ähnlich sind. Er meint z. B., es sei in neuester Zeit gelungen, das Protagon „rein darzustellen“. Zwar entgehen ihm die Aehnlichkeiten zwischen den Produkten, welche von ihren Darstellern Protagon genannt werden, mit der cerebrischen Säure von Fremy und v. Bibra nicht; er hätte nur auch Gobley's Cerebrin, und Thomson's cerebrische Säure zum Vergleich heranziehen, und anstatt die Resultate von vier Autoren auf zwei Tabellen zu vertheilen, die Resultate von sechs Autoren in einer Tabelle zusammenstellen sollen; dann würde ihm der Schlüssel zu einer richtigen Beurtheilung des Protagons nicht entgangen sein.

Da ich die Hypothese vom Protagon einer ausführlichen Experimentalkritik[1]) unterworfen habe, gelegentlich welcher 21 Präparate zur Analyse kamen, so ist es überflüssig, hier auf dieselbe weiter einzugehen. Das Resultat dieser Untersuchung ist dasselbe, wie das meiner früher veröffentlichten Arbeiten, wonach das Protagon eine Mischung aus mehreren stickstoffhaltigen, phosphorfreien, mit mehreren stickstoff- und

---

[1]) „Note and Experiments on the alleged Existence in the Brain of a Body termed Protagon.“ Annals of Chemical Medicine, including the Application of Chemistry to Physiology, Pathology, Therapeutics, Pharmacy, Toxicology and Hygiene. Bd. 1, S. 254—263. London 1879.

phosphorhaltigen Substanzen und damit verbundenen kleinen Mengen von Alkalien und Erden ist. Dies ist auch von einem der Herren Protagonisten jetzt praktisch zugegeben, indem er vermittelst des von mir angegebenen Processes der fractionirten Lösung und Fällung aus seinem sogenannten Protagon eine phosphorfreie Substanz ausgezogen hat, die er zwar „Pseudo-Cerebrin“ nennt, welche aber nichts weiter ist, als das von mir entdeckte und genau beschriebene Phrenosin.

Was Herr Parcus S. 311 und 315 über Processe und Resultate anderer Forscher sagt, hätte jedenfalls genauer sein sollen, als es ist; so z. B. müsste erst bewiesen werden, dass das Lecithin, obwohl es nicht sehr beständig ist, sich durch Kochen mit Alkohol so total zersetzt, wie Herr Parcus S. 311 annimmt. Nach meinen Erfahrungen hält Lecithin Kochen mit Alkohol so gut aus, dass man es mit Hülfe von Cadmiumchlorid leicht rein darstellen kann. Nur in sauren Lösungen wird es schnell zersetzt. In der Vauquelin'schen „weissen Materie“ sind Zersetzungsprodukte der phosphorhaltigen Substanzen nicht enthalten.

In der That, der Leser, welcher mit der Literatur der Forschungen über die Chemie des Gehirns vertraut ist, wird hier und da zur Vermuthung kommen, dass Herr Parcus seine Angaben nicht aus Originalquellen, sondern aus sehr mangelhaften Berichten und Auszügen, oder gar aus trüben Handbüchern geschöpft habe. So führt er von Müller nur die zweite Abhandlung in Liebig's Annalen **105**, 361 (1858) an, während er die erste in denselben Annalen **103**, 131 (1857) gedruckte nicht anführt. Nun kann die zweite nicht ohne die erste verstanden werden, und wer die zweite liest, dem kann die Existenz der ersten als Vorbedingung des Verständnisses der zweiten nicht entgehen. Wie dem auch sei, es ist nicht leicht verständlich, wie Herr Parcus die cerebrische Säure Frémy's als Ausgangspunkt der Untersuchung Müller's ansehen kann, wenn Müller selbst angiebt, dass er die Experimente Liebig's und Bibra's zu wiederholen und zu erweitern getrachtet habe. Auch scheint es ihm entgangen zu sein, dass Müller nach zwei Methoden arbeitete; bei der einen wurde Baryt, bei der anderen Bleizucker verwandt.

Nach meiner Ansicht war die Untersuchung Müller's eine verdienstvolle Arbeit, die namentlich die Wahrscheinlichkeit der Existenz von phosphorfreien Substanzen im Gehirn zum Bewusstsein vorurtheilsfreier Forscher brachte. Dabei ist es relativ ohne Bedeutung, ob Müller's Cerebrin ein Educt oder Operationsprodukt war; es hätte sogar nur eine Hypothese sein und doch zu den Resultaten leiten können, zu denen es geführt hat. Die Müller'sche Untersuchung wäre ohne Zweifel noch viel fruchtbarer gewesen, hätte ihr Autor nicht die acht Jahre älteren Untersuchungen Gobley's beinahe gänzlich vernachlässigt. Müller's flüchtige Anspielung auf Gobley's Cerebrin dürfte kaum als ein Resultat von Studien zu betrachten sein.

Der Name Cerebrin war zuerst von Kühn (1828) benutzt worden, um ein aus Gehirn erhaltenes Produkt zu bezeichnen, das wahrscheinlich aus einer Mischung von phosphorhaltigen Substanzen mit Cholesterin bestand. Derselbe Name wurde dann (1830) von Lassaigne gewählt, um einen Alkoholauszug aus Nervensubstanz zu bezeichnen. Sodann brauchte ihn Gobley (1850), um jenes von ihm erhaltene Produkt zu benennen, welches, wie die Analysen zeigen, mit der cerebrischen Säure Frémy's und Bibra's und Anderer, und sodann mit dem Protagon in der Hauptsache identisch ist. Gobley wusste wohl, dass dieses Cerebrin vom Lecithin verschieden sei, und dass der darin enthaltene Phosphor von Lecithin nicht herrühren könne. Zum vierten Male endlich holte Müller den Namen Cerebrin als Kennzeichen seiner neuen Substanz herbei, die er des Phosphors entledigt hatte. Er fand nach seinen Analysen die empirische Formel $C_{34} H_{33} NO_6$. Herr Parcus unterlässt, wie vor ihm z. B. Gorup-Besanez[1]) und Andere, den Leser aufmerksam zu machen, dass in dieser Formel alte Aequivalentgewichte gebraucht sind mit $C = 6$ und $O = 8$; in einer Abhandlung aber, in welcher Atomgewichte mit $C = 12$ und $O = 16$ gebraucht werden, sollte die Zusammensetzung dieses Körpers durch die Formel $C_{17} H_{33} NO_3$ ausgedrückt werden.

---

[1]) Zoochem. Analyse S. 156 (1871).

Auf S. 315 endlich erwähnt Herr Parcus einige meiner Arbeiten auf diesem Gebiete, und citirt als seine Quelle: Chemical News 31, 112. S. 331 berechnet er auch Procente aus meinen Formeln. Er kommt dann zu dem Schluss (S. 332), ich hätte „entweder zersetzte, oder doch stark verunreinigte Cerebrine beschrieben." Aus diesen Angaben geht hervor, dass ihm meine Untersuchungen weder durch Auszüge, noch in den Originalen[1]) bekannt sind. Wir werden nun in der

---

[1]) Meine Untersuchungen über das Gehirn sind beschrieben in:

1) Researches on the Chemical Constitution of the Brain. Appendix No. 5 to Reports of the Medical Officer of the Privy Council and Local Government Board. New Series No. III. Report to the Lords of the Council on Scientific Investigations, made under their Direction, in aid of Pathology and Medicine. Presented to both Houses of Parliament by Command of Her Majesty. London. Printed by George E. Eyre & W. Spottiswoode for Her Majesty's Stationery Office. S. 113—247 (1874).

Diese Berichte sind als Blaubücher derjenigen Abtheilung des Ministeriums des Innern, welcher die Sorge für die öffentliche Gesundheit obliegt, bekannt (Bluebooks on Public Health). Dieselben werden von Amtswegen nach der Publication mit grosser Liberalität an Bibliotheken und Behörden verschenkt, sind aber auch bei dem Parlaments-Buchhändler Hansard, 32 Abingdon Street, Westminster, und 13 Great Queen Street, Bloomsbury zu kaufen, und daher durch jeden Buchhändler zu beziehen. Ich werde sie im Folgenden abgekürzt als Reports etc. bezeichnen.

2) Provisional Statement of Researches in Physiological Chemistry. Reports etc. New Series No. VI. 1875. App. No. 5, S. 209—215.

3) Further Researches on the Chemical Constitution of the Brain. Reports etc. No. VIII. 1876. App. No. 6, S. 117—149.

4) Further Researches in Chemical Biology. Seventh Annual Report of the Local Government Board 1877—1878. Supplement containing the Report of the Medical Officer for 1877. London 1878. App. B. No. 2, S. 281—379. (Vierzehn Abhandlungen, darunter vier über Gehirnstoffe.)

5) Further Researches on the Chemical Constitution of the Brain and of the Organoplastic Substances. Ninth Ann. Rep. of the Loc. Gov. Board 1879—1880. Supplement containing the Rep. of the Med. Officer for 1879. London 1880, S. 148—206.

Die Abhandlungen unter 5), welche hauptsächlich das Gehirn betreffen, sind wieder gedruckt in den von mir herausgegebenen, bereits oben citirten Annals of Chemical Medicine, Bd. 2, S. 1—53. London

Folge sehen, wie dieser Mangel an Literaturkenntniss die Sachkenntniss und Sachbehandlung des Herrn Parcus beeinträchtigt.

Es ist zu bedauern, dass er den vier verschiedenen Dingen, welche, wie oben nachgewiesen worden ist, von vier Autoren Cerebrin genannt worden sind, noch ein fünftes Ding unter demselben Namen zufügt. Nach dem in der Literatur angenommenen Gebrauch sollte, angenommen die drei ersten Cerebrine wären aus der Categorie der chemischen Individuen beseitigt gewesen, nur eine Substanz Cerebrin benannt werden, welche mit Müller's Cerebrin, $C_{17}H_{33}NO_3$, identisch ist, oder derselben doch sehr nahe steht. Man könnte

---

1881. Daselbst S. 163—171 ist auch ein Artikel: „Ueber die Basen und Salze, welche in Verbindung mit den Educten des Gehirns gefunden werden" zu lesen.

Die gesammten Abhandlungen in den Reports etc. füllen 333 eng gedruckte Seiten. Der Bericht unter 1) enthält: a) eine Darstellung des allgemeinen Verfahrens zur Trennung der Gehirnstoffe; b) Beschreibung der phosphor- und stickstoffhaltigen Educte, der Kephaline, Myeline und Lecithine; c) Beschreibung der phosphorfreien stickstoffhaltigen Educte, der Cerebrine, Phrenosine und Kerasine; d) Wörterbuch der Synonyme und Homonyme; e) einen nach den Originalquellen ausgearbeiteten vollständigen Bericht über frühere Untersuchungen, be dessen Abfassung ich bemüht war, alle Angaben der Autoren möglichst zu würdigen und zu erklären. Bericht 2) ist nur eine vorläufige Mittheilung. Bericht 3) beschreibt neben Anderem die Isolirung eines Zuckers, der Cerebrose, und einer Base, des Psychosins, aus den Spaltungsprodukten der phosphorfreien Hirnstoffe. Hier wird auch die Methode beschrieben, vermöge deren man aus dem specifischen Gewicht des ganzen Gehirns einerseits, und der grauen und weissen Substanz andererseits die relativen Mengen von grauer und weisser Substanz finden kann, eine Methode, welche vier Jahre später ein Herr Danilewsky als seine neue Entdeckung beschrieben hat. Unter den 14 Abhandlungen des Berichts 4) ist diejenige für unseren gegenwärtigen Zweck die wichtigste, welche die Darstellung der Neurostearinsäure als Spaltungsprodukt der Cerebrinsubstanzen beschreibt. In einer anderen Abhandlung ist bewiesen, dass die seither allgemein für Gährungsmilchsäure gehaltene Säure des Gehirns nicht diese, sondern Fleischmilchsäure ist. In dem Bericht 5) endlich ist die Constitution der hauptsächlichen Cerebrinsubstanzen vollständig ermittelt, namentlich durch Entdeckung ihres basischen stickstoffhaltigen Spaltungsproduktes, des Sphingosins.

jedoch übereinkommen, die Gesammtheit der phosphorfreien stickstoffhaltigen Gehirnstoffe Cerebrinsubstanzen zu nennen, wobei vorausgesetzt wäre, dass sie dem Cerebrin ähnlich oder analog sind.

Sodann ist zu bedauern, dass Herr Parcus zur Darstellung seiner Produkte aus Hirn Baryt verwandt hat. Diese Erde macht zwar die phosphorhaltigen Substanzen in Alkohol beinahe unlöslich, mit oder ohne Zersetzung; sie fällt aber bedeutende Mengen der Cerebrinsubstanzen aus alkoholischer Lösung und zersetzt andere mit Schnelligkeit. Nach meinem Dafürhalten hat Herr Parcus unter seinen Präparaten jedenfalls Produkte der Einwirkung von Baryt auf Educte gehabt. Dies geht namentlich daraus hervor, dass alle seine Zahlen für Sauerstoff im Verhältniss zum Stickstoff zu gering sind.

Von den Resultaten seiner Untersuchung, welche Herr Parcus S. 339 als seine Errungenschaften reclamirt, ist kein einziges neu. Dass den Cerebrinsubstanzen durch häufig wiederholtes Auflösen in und Absetzen aus Alkohol der Stickstoff nicht entzogen werden kann, bedurfte keines Beweises. Dass die Mischung von Cerebrinsubstanzen, wie sie ohne Baryt aus dem Hirn gewonnen wird, von dem Müller'schen Cerebrin ganz verschieden ist, folgte aus meinen Untersuchungen von 1874. Ebenso folgte aus denselben, dass diese Mischung von Substanzen durch geeignete Mittel ohne Zersetzung in wenigstens drei einfache Substanzen zerlegt werden kann, welche eine ähnliche Constitution zu haben scheinen, alle Stickstoff enthalten, und, mit Ausnahme von einer, ziemlich indifferent, d. h. weder Säuren noch Basen sind. „Der Nachweis verschiedener Cerebrine, als einer Gruppe im Gehirn vorhandener, gut charakterisirter Körper“ ist daher von Herrn Parcus, wenn überhaupt, keineswegs zuerst geliefert worden.

Wie ich bereits in Reports etc. No. III, S. 184 erklärt, habe ich ein dem Cerebrin Müller's entsprechendes Präparat vermittelst des Barytprocesses nur ein einziges Mal erhalten, und seitdem, auch vermittelst desselben Processes, nie wieder bekommen. Mein Präparat enthielt aber ein Atom mehr

Sauerstoff als das Müller'sche, und seine Analyse führte daher zur empirischen Formel $C_{17}H_{33}NO_4$. Auch war es nicht in kochendem Aether löslich, während das Müller'sche in solchem sich löste. Dessenungeachtet habe ich das Müller'sche Cerebrin nicht sofort zu dem Gerümpel geworfen, sondern dasselbe bei meinen Hypothesen benutzt. Und es ist mir vielleicht geglückt, die eigentliche Bedeutung dieses vereinzelten Fundes zu ermitteln.

Ferner muss ich erwähnen, dass Stearokonot nicht von mir, sondern von Couerbe gefunden, und soweit meine Erfahrungen reichen, richtig beschrieben worden ist. Ich habe dann eine Methode gefunden, es in Cerebrinsubstanz zurückzuverwandeln. Ich habe aber den Körper nie eingehend studirt, sondern denselben nur der Vollständigkeit halber auf einer halben Seite abgehandelt. (Reports etc. No. III, S. 201.)

Demnach sind das Müller'sche Cerebrin und das Couerbe'sche Stearokonot aus der Betrachtung der von mir neu entdeckten Gehirnstoffe wegzulassen. Dagegen bleiben mir Phrenosin, Kerasin, und ein dritter, bereits im ersten Bericht S. 187 erwähnter und cerebrinige Säure genannter Körper. Diese drei Educte bilden jedenfalls die Hauptmasse des Complexes der Cerebrinsubstanzen. Es kann aber keineswegs behauptet werden, dass sie die einzigen seien.

Es müssen nun noch die Versuche erwähnt werden, welche Herrn Parcus nach seiner eigenen Angabe nicht gelungen sind. Obwohl er gefunden zu haben glaubt, dass sein Cerebrin durch fortgesetztes Kochen mit Barytwasser vollständig zersetzt wurde, so hielt er doch das dadurch entstandene Gemenge für unentwirrbar. Kochen mit Salzsäure gab ihm auch kein entwirrbares Resultat, und er baute daher seine letzte Hoffnung auf — die Produkte der trocknen Destillation. Es gelang ihm somit nicht, auch nur ein einziges der durch meine Untersuchungen schon längst bekannten nächsten Spaltungsprodukte der Cerebrinsubstanzen zu isoliren.

Mit Hülfe der in meiner Abhandlung über das Phrenosin gegebenen Daten ist es nun möglich, wenigstens den

Hauptbefund des Herrn Parcus zu interpretiren. Sein Cerebrin ist eben nur das schon seit sieben Jahren bekannte Phrenosin. Halbirt man seine von ihm selbst für am wahrscheinlichsten gehaltene Formel $C_{80}H_{160}N_2O_{15}$, so erhält man $C_{40}H_{80}NO_{7,5}$, was von der Formel des Phrenosins nur wenig abweicht. Die Zusammensetzung des Phrenosins erfordert die unten stehenden Zahlen, von welchen die gefundenen nicht sehr abweichen.

Berechnete Zusammensetzung.			Parcus fand im Mittel.
41 C	492	69,002	69,08
79 H	79	11,080	11,46
1 N	14	1,963	2,13
8 O	128	17,957	17,32
	713		

Schwieriger zu erklären ist das Homocerebrin, welches sich vom Cerebrin nur durch den Mangel eines Moleküls Wasser unterscheiden, und die Formel $C_{80}H_{158}N_2O_{14}$, also halbirt $C_{40}H_{79}NO_7$ haben soll. Da es den Zucker und 40 Atome Kohlenstoff auf 1 Atom Stickstoff enthält, so ist der Sauerstoffgehalt der Formel wahrscheinlich geringer, als der wirkliche. Der Gehalt der Substanz an Procenten sowohl von Kohlenstoff als von Sauerstoff ist höher als im Cerebrin. Es wird nicht gesagt, ob sie die Purpurfarbe mit Vitriolöl allein giebt. Abgesehen von der Löslichkeit in heissem Aether stimmt die allgemeine Beschreibung des Homocerebrins sehr mit den Eigenschaften des von mir beschriebenen Kerasins und der cerebrinigen Säure überein. In der That, wenn nicht das Homocerebrin aus heissem Aether krystallisirt worden wäre, müsste ich es nach der Beschreibung für eine Mischung von Phrenosin, Kerasin und cerebriniger Säure, in welcher das erstere weit überwiegt, halten.

Noch viel schwieriger zu erklären ist das Enkephalin des Herrn Parcus, welchem er die Formel $C_{102}H_{206}N_4O_{19}$ beilegt. Es enthält den Zucker, und nach den Reactionen zu schliessen, wahrscheinlich ein Mol. davon auf ein Mol. Stickstoffradical. Die obige Formel mit 4 dividirt, giebt $C_{25,5}H_{51,5}NO_{4,75}$, der man nur mit einer aus den obi-

gen, das Phrenosin betreffenden Daten hergeleiteten Hypothese, die ich weiter unten geben will, nahe kommen kann. Ich habe übrigens schon Mischungen analysirt, welche ich, als Mischungen ausdrücklich beschrieben, durch die empirischen Formeln $C_{24}H_{47}NO_5$ und $C_{25}H_{51}NO_6$ ausgedrückt habe.

Zieht man nun in Betracht, dass alle Cerebrinsubstanzen, soweit sie isolirt sind, einzeln, und ebenso deren ungetrennter Complex bei der Chemolyse als in Wasser löslichen Bestandtheil nur Cerebrose, und als in Wasser unlösliche Bestandtheile Neurostearinsäure mit nur kleinen Mengen bei niedrigerer Temperatur schmelzenden Fettsäuren, und daneben Sphingosin liefern; dass das Eintreten der Purpurfarbe mit Vitriolöl allein die Gegenwart der Radicale von Cerebrose und Sphingosin voraussetzt, — so muss man annehmen, dass die Radicale der drei erwähnten Spaltungsprodukte in den der Menge nach hauptsächlichen Cerebrinsubstanzen enthalten sind. Es wäre aber denkbar, dass in einem Theil der Cerebrose statt, wie im Phrenosin, zwei Substitutionen, deren drei stattgefunden hätten, und z. B. durch den Eintritt eines zweiten Moleküls Neurostearyl in den Complex des Phrenosins sich der Körper $C_{59}H_{113}NO_9$ gebildet hätte:

$$C_6H_{12}O_6 + C_{17}H_{35}NO_2 + 2(C_{18}H_{36}O_2) = C_{59}H_{113}NO_9 + 3H_2O.$$

Zu einer derartigen Hypothese bin ich durch die Analysen des Kerasins und der cerebrinigen Säure geführt worden. Es könnte aber auch Cerebrine geben, in denen das eine Neurostearyl durch ein Fettsäureradical von geringerem Kohlenstoffgehalt und, als Fettsäure gedacht, niedrigerem Schmelzpunkt ersetzt wäre. Ferner scheint es eine Art von Cerebrinsubstanzen zu geben, die statt des Oleo-Cholidradicals, welches als Sphingosin erscheint, ein stickstoffhaltiges Radical von ähnlichem Moleculargewicht enthalten, welches aber die Purpurfarbe mit Vitriolöl und Zucker nicht giebt.

Es wäre auch nicht unmöglich, dass es Cerebroside gäbe, in denen das stickstoffhaltige Radical, also vor Allem Sphingosin, zweimal enthalten ist:

$$C_6H_{12}O_6 + 2(C_{17}H_{35}NO_2) = C_{40}H_{78}N_2O_8 + 2H_2O.$$

Dergleichen hätte leicht das Müller'sche, oder das von mir ein einziges Mal gefundene Cerebrin sein können. Diese Körper konnten Sphingosin nicht sein, da sie mit Vitriolöl allein, ohne Zusatz von Zucker, die Purpurfarbe gaben, also die Radicale von Cerebrose und Sphingosin enthielten. Auf Grund einer ähnlichen Betrachtung habe ich früher die Müller'sche Formel verdoppelt. Das obige hypothetische Disphingosin-Cerebrosid würde ein Atomgewicht von 714 haben und 3,92 pCt. Stickstoff enthalten, während Phrenosin ein Atomgewicht von 713 und einen Stickstoffgehalt von 1,963 pCt. hat.

Obige Hypothesen könnten das Schwanken der Menge des Stickstoffs, welche man bei der Elementaranalyse von Mischungen erhält, bis zu einem gewissen Grade erklären. In solchen Mischungen ist nämlich der Procentgehalt an Stickstoff zwischen 1,4 und 4,6 schwankend, der Kohlen- und Wasserstoffgehalt aber nur wenig fluctuirend gefunden worden. Ein Cerebrinkörper aus dem Gehirn mit weniger als 1,4 pCt. Stickstoff ist mir bis jetzt noch nicht in die Hände gekommen. Nichts desto weniger muss man auch das Vorkommen von Cerebrosiden, welche keinen Stickstoff enthalten, als möglich voraussehen. Ein Dineurostearyl-Cerebrosid würde die Formel $C_{42} H_{80} O_8$ haben, und wahrscheinlich viele der Eigenschaften seiner stickstoffhaltigen Gefährten besitzen.

Es ist wohl nicht unpassend, hier der Untersuchung zu erwähnen, welche Geoghegan unter Hoppe-Seyler's Leitung (1879) ausgeführt, und deren Resultate der letztere durch Aufnahme in sein neuestes Werk über physiologische Chemie anerkannt hat. Das Präparat Geoghegan's, welches er schlechthin Cerebrin nennt, muss, nach der Darstellungsweise zu urtheilen, eine Mischung gewesen sein, in der Kerasin vorwaltete; denn für Phrenosin ist sein Stickstoffgehalt viel zu niedrig. Er giebt ihm die Formel $C_{57} H_{110} N_2 O_{25}$, die irrig erscheint, da sich aus dem Mittel der analytischen Daten nur $C_{53} H_{106} NO_{11}$ berechnen lässt. Das einzige greifbare Zersetzungsprodukt, welches Geoghegan durch Einwirkung von Vitriolöl und späteres Kochen der mit Wasser

verdünnten und dadurch gefällten Lösung erhielt, und welchem er den Namen Cetylid und die Formel $C_{22}H_{42}O_5$ beilegte, soll keinen Stickstoff enthalten haben; als es aber mit Kali geschmolzen wurde, entwickelte es Sumpfgas, Wasserstoff und — Stickstoff zum Betrag von 37,83 pCt. der Gasmischung. Der Leser steht daher hier vor Widersprüchen, welche jeden Versuch zur Verwerthung der Arbeit vereiteln.

Auch die Manier, in welcher Geoghegan die Daten früherer Arbeiten, soweit er sie kennt, interpretirt, muss die Leser zu grosser Vorsicht mahnen. So sagt er z. B., er habe gefunden, dass das Produkt, welches Müller durch Kochen seines Cerebrins mit Salpetersäure erhielt, der procentischen Zusammensetzung nach „genau“ mit Palmitinsäure übereinstimme. Der folgende Vergleich kann uns darüber belehren:

	Müller fand:	Palmitinsäure enthält:
C	75,72	75,00
H	12,92	12,50
O	11,56	12,50

Demnach führen die Müller'schen Zahlen zu einem Körper, dessen Formel über 17 Atome Kohlenstoff und über 35 Atome Wasserstoff auf zwei Atome Sauerstoff enthielt, und der daher keineswegs geradezu als Palmitinsäure angesprochen werden kann. Diese Vorsicht kann Angesichts der Spaltungsprodukte der Cerebrinsubstanzen mit 17 und 18 Atomen Kohlenstoff nicht für übertrieben gehalten werden. Nach sorgfältiger Betrachtung der ganzen Arbeit Geoghegan's wird man zu dem Schlusse kommen, dass der von seinem Lehrer für ihn erhobene Anspruch, „das Cerebrin“ zuerst „völlig rein“ dargestellt zu haben, unbegründet ist.

Was sich übrigens Hoppe-Seyler unter Cerebrin vorstellt, lässt sich daraus ersehen, dass er jetzt das Cerebrot Couerbe's, die cerebrische Säure Frémy's, Thomson's und Bibra's, dann das Cerebrin Müller's und das von letzterem so verschiedene Bourgoin's alle unter der Benennung „das Cerebrin“ zusammenfasst. Die Unterschiede, welche die von Phosphorsubstanzen befreiten Cerebrinsubstanzen untereinander zeigen, werden von ihm gerade so

ignorirt, wie die äusserst merkwürdigen Unterschiede, welche die zahlreichen Phosphorsubstanzen des Gehirns darbieten.

Von einem Monopol der Fortsetzung der Untersuchung über die Cerebrinsubstanzen, wie es Herr Parcus beansprucht, kann wohl nicht die Rede sein. Im Gegentheil, man muss hoffen und wünschen, recht vielen Mitarbeitern auf diesem Gebiete zu begegnen.

London, im October 1881.

Derivate und Zersetzungsprodukte der Schleimsäure und Dehydroschleimsäure;

von

Dr. A. Klinkhardt.

Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Ost und angeregt durch dessen Abhandlung über die Pyromekonsäure[1]) unternahm ich, die dieser Säure isomere, aber in ihrem chemischen Verhalten durchaus verschiedene, Pyroschleimsäure näher zu untersuchen.

Wie die Pyromekonsäure, gehören auch Pyroschleimsäure und Dehydroschleimsäure zu der interessanten Körperclasse der ungesättigten Verbindungen, welche den Uebergang von den sogenannten Fettkörpern zu den aromaschen Verbindungen bilden. Wenn auch kaum noch ein Zweifel darüber herrscht, dass die Pyroschleimsäure und ihre Abkömmlinge von dem Furfuran C_4H_4O abstammen, so ist die Constitution des letzteren doch keineswegs endgiltig aufgeklärt. Baeyer[2]) und Schiff nehmen für diese Verbindung eine Constitution an, ähnlich der des Kekulé'schen Benzolringes:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 177.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 10, 1360.



$$\begin{array}{c} CH{=}CH \\ | \quad\;\; | \\ CH{-}CH, \\ \diagdown \; \diagup \\ O \end{array}$$

welcher Ansicht v. Meyer[1]) einen anderen Ausdruck giebt, indem er das Furfuran als Aethylenoxyd betrachtet, in welchem zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Acetylen ersetzt sind, also:

$$C_2H_2\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}O.$$

Den besten Weg, die chemische Constitution des Furfurans aufzuklären, bietet wohl die Untersuchung der Pyroschleimsäure und Dehydroschleimsäure, denn diese Säuren gehen aus dem Furfuran dadurch hervor, dass ein, resp. zwei Wasserstoffatome durch Carboxyle ersetzt werden. Aus diesem Grunde schien mir die Beschäftigung mit den genannten Säuren besonders interessant und lohnend.

Der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit sollte ursprünglich die Pyroschleimsäure sein. Zu ihrer Darstellung wurde Schleimsäure der trocknen Destillation unterworfen, jedoch hierbei sehr geringe Ausbeute erhalten.

Dehydroschleimsäure zerlegt sich beim Erhitzen nach der Gleichung:

$$C_4H_2O\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right. = C_4H_3O, COOH + CO_2$$

glatt in Pyroschleimsäure und Kohlensäure. Jene Säure bietet also ein vortheilhaftes Mittel zur Gewinnung der Pyroschleimsäure. Aus Schleimsäure bildet sich durch Abspaltung von drei Molekülen Wasser Dehydroschleimsäure:

$$C_4H_4(OH)_4\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right. = C_4H_2O\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right. + 3\,H_2O.$$

Es gelang mir, durch vorsichtige Destillation von Scheimsäure im Metallbade bei einer Temperatur von ungefähr 280°, kleine Mengen von Dehydroschleimsäure zu isoliren.

---

[1]) Kolbe-v. Meyer, Lehr- und Handbuch der org. Chemie (1881) Bd. II, S. 354.

Am oberen Theile des Retortenhalses setzten sich harte, gelblich gefärbte Krystalle von Dehydroschleimsäure an, während Pyroschleimsäure abdestillirte. Durch Lösen in heissem Wasser, Neutralisiren der sauren Lösung mit kohlensaurem Baryt und Abscheiden der freien Säure mit Salzsäure wurde erstere rein erhalten.

0,4329 Grm. Substanz gaben:

CO_2 = 0,7305 Grm. H_2O = 0,1239 Grm.
C = 46,01 % H = 3,18 %

		Berechnet.	Gefunden.
C_6	=	46,14 %	46,01 %
H_4	=	2,57 „	3,18 „
O_5	=	51,30 „	50,81 „
		100,01	100,00

Die Identität verschiedener Salze der von mir dargestellten Säure mit denen der auf andere Weise erhaltenen Dehydroschleimsäure bestätigte die obige Analyse. Die Menge der auf diese Weise dargestellten Dehydroschleimsäure war viel zu gering, um diese Methode verwerthbar erscheinen zu lassen.

Weitere Versuche, durch Erhitzen von Schleimsäure mit wasserentziehenden Mitteln, wie Schwefelsäure, Chlorzink, Schwefelphosphor etc., Dehydroschleimsäure darzustellen, schlugen fehl; entweder bildeten sich kohlige Produkte, oder es fand keine Einwirkung statt.

Nach diesen Misserfolgen stellte ich Dehydroschleimsäure nach dem von Heinzelmann[1]) und Seelig[2]) angegebenen Verfahren dar. Man erhitzt Schleimsäure — nach Heinzelmann mit Bromwasserstoffsäure, nach Seelig mit Salzsäure — in zugeschmolzenen Röhren auf 140°—150°. Durch viele Versuche wurde ausgemittelt, dass eine Verbindung beider Verfahren die relativ günstigste Ausbeute liefert. Gleiche Theile Schleimsäure, concentrirte Salzsäure und rauchende Bromwasserstoffsäure werden acht Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt. Nach

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **193**, 184.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 1081.

dem Oeffnen der Röhren, wobei Chlor- und Bromwasserstoffsäure, sowie Kohlensäure entweichen, werden die festen Produkte abgesaugt und mit grossen Mengen von Wasser gekocht. Die weggehenden Wasserdämpfe condensirt man zur Gewinnung eines mit diesen flüchtigen Körpers (s. u.). Die saure Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt und nach dem Filtriren mit Salzsäure versetzt, welche die Dehydroschleimsäure ausfällt. Ein reines Produkt erhält man durch nochmaliges Abscheiden der Säure mit Salzsäure aus dem Barytsalze. Die Ausbeute beträgt bei dieser Darstellungsweise bis 20 % der angewandten Schleimsäure, während nach dem Seelig'schen Verfahren nur etwa 11 % erhalten werden.

Die zur Gewinnung der Dehydroschleimsäure benutzte Schleimsäure wurde wie folgt dargestellt.

Ich erhitzte 2 Thle. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. mit 2 Thln. Wasser und 1 Thl. Milchzucker. Sobald die stürmische Entwicklung von rothen Dämpfen beginnt, wird das Feuer entfernt, bis die Reaction nachgelassen hat und dann weiter eingedampft, jedoch nur bis zu einem gewissen Grade, da sich sonst die Masse plötzlich in brenzliche Zersetzungsprodukte verwandelt. Während des Eindampfens wird allmählich noch 1/2 Thl. Salpetersäure zugesetzt. Nachdem sich die Schleimsäure (beim Erkalten) abgesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit abgegossen, um sie abermals einzudampfen. Zur Reinigung wird die gewonnene Schleimsäure mit grossen Mengen Wasser ausgewaschen, dann bei 100° getrocknet und verarbeitet.

Die Methode von Guckelberger[1]), Milchzucker nur mit concentrirter Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. zu erhitzen, bewährte sich nicht. Ich erhielt hierbei eine Ausbeute von höchstens 25 %, während das oben benutzte Liebig'sche Verfahren bis 35 % Ausbeute lieferte.

Man findet oft die Angabe, Pyroschleimsäure erzeuge mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.[2]) Diese Reaction rührt nur von der, sich bei der trocknen Destillation von

---

1) Ann. Chem. Pharm. 64, 348. Anmkg. 2.

2) v. Richter, org. Chemie (1880) S. 483.

Schleimsäure immer zugleich bildenden Isopyroschleimsäure[1]) her. Reine Pyroschleimsäure, aus Dehydroschleimsäure dargestellt, giebt mit Eisenchlorid diese grüne Färbung nicht, sondern einen rothbraunen Niederschlag.

Oben wurde ein mit Wasserdämpfen flüchtiger, aus der Schleimsäure entstehender Körper erwähnt, welchen schon Seelig[2]) erhielt, jedoch in zur Analyse unzureichender Menge. Bei der Aanalyse gaben:

0,3410 Grm. Substanz:

CO_2 = 1,0695 Grm. und H_2O = 0,1515 Grm.
C = 85,55 % H = 4,90 %

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des Diphenylenoxyds, $(C_6H_4)_2O$.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	= 85,71 %	85,55 %
H_8	= 4,76 „	4,90 „
O	= 9,52 „	9,55 „
	99,99	100,00

Die Substanz war durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein gewonnen.

Der Schmelzpunkt 82,5° der Substanz, sowie ihr Geruch, ihre Löslichkeitsverhältnisse und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen stimmen mit den Eigenschaften des Diphenylenoxyds vollkommen überein.

Die Bildung des Diphenylenoxyds aus der Schleimsäure lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$\underbrace{4\,C_4H_4(OH)_4\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.}_{\text{Schleimsäure}} + x\,HCl = \underbrace{C_4H_2O\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.}_{\text{Dehydroschleimsäure}} + \underbrace{(C_6H_4)_2O}_{\text{Diphenylenoxyd}}$$

$$+ 6\,CO_2 + 14\,H_2O + x\,HCl.$$

Denselben Körper erhielt wohl auch Heinzelmann[3]) durch Erhitzen von Schleimsäure mit Jodwasserstoffsäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. **165**, 300.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 1083.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **193**, 186.



und Phosphor in zugeschmolzenen Röhren. Dass er den Schmelzpunkt 80° fand, ist auf beigemengte Verunreinigungen zurückzuführen.

Bringt man eine wässrige Lösung von Dehydroschleimsäure mit Eisenchlorid zusammen, so entsteht nach kurzer Zeit, besonders schnell beim Erwärmen, eine durchsichtige Gallerte. Die Gegenwart in Wasser löslicher Mineralsäuren und, soweit meine Versuche reichen, auch organischer Säuren (wie Schleimsäure, Weinsäure, Essigsäure etc.) verhindert die Entstehung dieser Gallerte. Diese Reaction ist charakteristisch für die Dehydroschleimsäure.

Da sich Pyroschleimsäure schwer in grösserer Menge darstellen liess, so wählte ich die Dehydroschleimsäure zum Ausgangspunkt der weiteren Versuche.

Derivate der Dehydroschleimsäure.

Dehydroschleimsäurechlorid, $C_4H_2O\left\{\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}\right.$.

Diese Verbindung entsteht durch Erhitzen von 1 Mol. Dehydroschleimsäure mit 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor nach der Gleichung:

$$C_4H_2O\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right. + 2PCl_5 = C_4H_2O\left\{\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}\right. + 2POCl_3 + 2HCl.$$

Die Dehydroschleimsäure wird, mit dem Phosphorchlorid gut gemengt, in einer Retorte im Oelbade langsam erhitzt. Die Masse schmilzt bald, und von 80° bis etwa 200° destillirt unter Salzsäureentwicklung Phosphoroxychlorid ab. Gegen 245° geht eine klare, dicke Flüssigkeit über, welche bald zu weissen Krystallen erstarrt. Bei der Destillation muss man sehr vorsichtig verfahren, da sich durch zu rasches Erhitzen leicht die ganze Masse unter grosser Wärmeentwickelung in einen amorphen, in Alkohol löslichen, in dichten Dämpfen sublimirenden Körper umwandelt, welcher vielleicht das Anhydrid der Dehydroschleimsäure ist. Zur Reindarstellung des Dehydroschleimsäurechlorids wird das übergegangene Produkt noch einige Male destillirt. Mit dem Phosphoroxychlorid geht schon etwas Dehydroschleimsäurechlorid

über, welches man durch fractionirte Destillation noch gewinnen kann.

Das Chlorid der Dehydroschleimsäure hat einen dem Phosphoroxychlorid sehr ähnlichen Geruch, löst sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform. Seine Schmelztemperatur liegt bei 80°. Gegen 100° sublimirt es in prachtvollen, farblosen, breiten Nadeln. Die Ausbeute beträgt etwa 60 % der angewandten Dehydroschleimsäure.

Analyse:

0,4275 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben:

CO_2 = 0,3865 Grm. und H_2O = 0,0515 Grm.
C = 37,42 % H = 1,34 %

0,7595 Grm. Substanz gaben: AgCl = 1,0875 Grm., entsprechend Cl = 36,41 %.

	Berechnet.	Gefunden.
C_6	= 37,30 %	37,42 %
H_2	= 1,40 „	1,34 „
O_3	= 24,87 „	24,83 „
Cl_2	= 36,79 „	36,41 „
	100,00	100,00

Dass beim Behandeln der Dehydroschleimsäure mit Fünffach-Chlorphosphor blos das Hydroxyl der beiden Carboxyle durch Chlor ersetzt wird, spricht dafür, dass auch hier, wie bei der Pyroschleimsäure, das dritte, dem Radicale angehörende Sauerstoffatom darin nicht als Hydroxyl enthalten ist.

Mit Wasser gekocht, zersetzt sich das Chlorid in Dehydroschleimsäure und Salzsäure:

$$C_4H_2O\left\{\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}\right. + 2H_2O = C_4H_2O\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right. + 2HCl.$$

Analyse der regenerirten Säure:

0,3680 Grm. Substanz gaben:

CO_2 = 0,6200 Grm. und H_2O = 0,0910 Grm.
C = 45,95 % H = 2,74 %

		Berechnet.	Gefunden.
C_6	=	46,15 %	45,95 %
H_4	=	2,57 „	2,74 „
O_5	=	51,28 „	51,31 „
		100,00	100,00

Dieselbe Zersetzung bewirken natürlich auch Alkalien.

Dehydroschleimsäureamid, $C_4H_2O\left\{\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}\right.$.

Diese Verbindung wird dargestellt durch Lösen des Dehydroschleimsäurechlorids in absolutem Aether und Einleiten von trocknem Ammoniakgas unter beständigem Abkühlen der Lösung. Es bildet sich bald ein dicker Brei, ein Gemisch von Chlorammonium und Dehydroschleimsäureamid. Nach genügendem Einleiten von Ammoniak wird der Aether verdunstet, das Ganze in heissem Wasser gelöst, und falls noch saure Reaction bemerkbar ist, mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Amid in weissen, zarten Krystallnadeln aus, welche abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhält man den Körper chemisch rein.

Das Dehydroschleimsäureamid löst sich in heissem Wasser leicht, in kaltem aber, sowie in Aether und Alkohol fast gar nicht. Es schmilzt bei 240° noch nicht.

0,4490 Grm. Substanz lieferten:

CO_2 = 0,7655 Grm. und H_2O = 0,1655 Grm.
C = 46,50 % H = 4,10 %

0,4455 Grm. Subst. gaben 67,2 Ccm. N (Bar. 753 Mm., Temp. 6°) N = 18,21 %:

		Berechnet.	Gefunden.
C_6	=	46,75 %	46,50 %
H_6	=	3,90 „	4,10 „
N_2	=	18,18 „	18,21 „
O_3	=	31,17 „	31,19 „
		100,00	100,00

Versuche, das Amid durch Zusammenbringen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak darzustellen, bewährten

sich nicht, da sich neben dem Dehydroschleimsäureamid immer Dehydroschleimsäureäther bildet; letzterer zersetzt sich aber durch Behandeln mit heissem Wasser in Dehydroschleimsäure und Alkohol, erstere ist schwer vom Dehydroschleimsäureamid zu trennen. Reiner Dehydroschleimsäureäther resultirt durch Erhitzen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren nach der Gleichung:

$$C_4H_2O\left\{\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}\right. + 2C_2H_5OH + 2NH_3 = C_4H_2O\left\{\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}\right. + 2NH_4Cl.$$

Durch Erhitzen der Dehydroschleimsäure mit Acetylchlorid entsteht Dehydroschleimsäurechlorid und Essigsäure:

$$C_4H_2O\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right. + 2CH_3COCl = C_4H_2O\left\{\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}\right. + 2CH_3COOH.$$

Das Anhydrid der Dehydroschleimsäure darzustellen, gelang mir nicht.

Einwirkung von Brom auf Dehydroschleimsäure.

Lässt man Bromwasser allmählich auf eine heisse, wässerige Lösung von Dehydroschleimsäure einwirken, so wird ersteres entfärbt, und Kohlensäure entweicht. Fährt man mit dem Eintragen von Bromwasser so lange fort, bis Entfärbung nicht mehr stattfindet, und dampft dann ein, so erhält man einen rothbraun gefärbten, krystallinischen Körper. Derselbe wird durch Thierkohle leicht entfärbt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich eine bromfreie Säure in weissen Krystallblättchen ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde der Körper analysirt.

0,4265 Grm. Substanz gaben:

CO_2 = 0,6430 Grm. und H_2O = 0,1355 Grm.

C = 41,12 % H = 3,53 %

Diese Zahlen führen auf die Zusammensetzung der Fumarsäure oder Maleïnsäure, $C_4H_4O_4$.

	Berechnet.	Gefunden.
C_4	= 41,38 %	41,12 %
H_4	= 3,45 „	3,53 „
O_4	= 55,17 „	35,35 „
	100,00	100,00

Das sonstige Verhalten der Säure und ihrer Salze stimmte in jeder Beziehung mit dem der Fumarsäure und ihrer Salze überein. Die Schwerlöslichkeit der ersteren in Wasser, die Leichtlöslichkeit des Baryt- und Eisensalzes und die Unschmelzbarkeit der Säure unterscheiden sie scharf von der isomeren Maleïnsäure.

Diese Bildung von Fumarsäure aus Dehydroschleimsäure verläuft analog der Entstehung ersterer Säure aus Pyroschleimsäure, nur bildet sich durch Einwirkung von Bromwasser auf Dehydroschleimsäure nicht erst der Fumaraldehyd.

Bromwasser zersetzt Pyroschleimsäure nach den folgenden Gleichungen:

$$(C_4H_3O)\,COOH + Br_4 + 2H_2O = C_2H_2 \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COH \end{matrix} \right. + 2CO_2 + 4HBr$$

und:

$$C_2H_2 \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COH \end{matrix} \right. + Br_2 + H_2O = C_2H_2 \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right. + 2HBr.$$

Der Process geht bei der Dehydroschleimsäure glatt vor sich, wie folgt:

$$C_4H_2O \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right. + Br_6 + 3H_2O = C_2H_2 \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right. + 2CO_2 + 6HBr.$$

Alle Bemühungen, durch Anwendung geringerer Mengen von Brom, Extrahiren mit Aether u. s. w., den Fumaraldehyd oder eine gebromte Verbindung aus Dehydroschleimsäure darzustellen, waren vergeblich; in ersterem Falle blieb neben Fumarsäure unzersetzte Dehydroschleimsäure zurück.

Diese Zersetzung bestätigt, dass die Radicale der Pyroschleimsäure und Dehydroschleimsäure eine gleichartige Constitution besitzen.

Brom verbindet sich mit Dehydroschleimsäure nicht direct; selbst beim Erhitzen der Säure mit Brom in zugeschmolzenen Röhren fand keine Einwirkung statt.

Dehydroschleimsäureäther verwandelt sich beim Zusammenbringen mit Brom oder Bromdämpfen in eine dunkelbraune, Bromdämpfe abgebende Flüssigkeit. Jedoch entweicht bei längerem Stehen an der Luft das Brom vollständig wieder, die Flüssigkeit erstarrt zu einer krystallinischen Masse, die sich als Dehydroschleimsäureäther erwies.

Auch der Versuch, durch Behandeln dieses Bromproduktes mit alkoholischem Kali eine beständigere gebromte Dehydroschleimsäure zu bekommen, schlug fehl; es bildeten sich Dehydroschleimsäureäther und Bromkalium.

Ebenso wenig liessen sich gechlorte Derivate der Dehydroschleimsäure darstellen.

Einwirkung von Salpetersäure auf Dehydroschleimsäure.

Nachdem ich zu der Ueberzeugung gelangt war, dass Salpetersäure oder salpetrige Säure selbst bei vollständigem Ausschluss von Wasser nicht nitrirend auf Pyroschleimsäure oder Pyroschleimsäureäther einwirken, gelang es mir, auf indirectem Wege ein Nitroderivat der Pyroschleimsäure zu erhalten.

Nitropyroschleimsäure, $C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ NO_2 \end{matrix} \right. O, COOH$.

Diese Verbindung bildet sich durch Behandeln von Dehydroschleimsäure mit Salpetersäurehydrat und concentrirter Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$C_4H_2O \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right. + NO_3H = C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ NO_2 \end{matrix} \right. O, COOH + CO_2 + H_2O.$$

Zu ihrer Darstellung mischt man 1 Thl. Dehydroschleimsäure mit 10 Thln. Salpetersäurehydrat und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und erwärmt gelinde. Sobald die heftige Reaction beginnt, unterbricht man das Erwärmen und dampft zuletzt das Ganze auf dem Wasserbade ab. Der krystallinische Rückstand wird in Wasser gelöst, und die Lösung zur Trennung von etwa noch unzersetzter Dehydroschleimsäure, mit Aether extrahirt. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Substanz wird noch einmal aus Wasser umkrystallisirt und so rein gewonnen.

Die Nitropyroschleimsäure schmilzt bei 183° und krystallisirt in schönen, hellgelben, rectangulären Tafeln. Sie ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwerer löslich. Die Ausbeute an reiner Säure beträgt gegen 60 %.

Bemerkenswerth ist, dass diese Verbindung aus der salpetersauren Lösung in concentrisch angeordneten Prismen krystallisirt, die sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in die rectangulären Tafeln verwandeln.

Analysen der Säure:

1) 0,2675 Grm. Substanz gaben:
CO_2 = 0,3780 Grm. und H_2O = 0,0580 Grm.
C = 38,61 % H = 2,41 %

2) 0,3420 Grm. Substanz:
CO_2 = 0,4790 Grm. und H_2O = 0,0700 Grm.
C = 38,20 % H = 2,30 %

3) 0,4615 Grm. Substanz: N = 35,37 Ccm. (Bar. 757 Mm., Temp. 26°) = 8,64 %.

4) 0,3659 Grm. Substanz: N = 27,8 Ccm. (Bar. 769 Mm., Temp. 21°) = 8,63 %.

Berechnet.		Gefunden.			
		1.	2.	3.	4.
C_5	= 38,22 %	38,61	38,20	—	—
H_3	= 1,91 „	2,41	2,30	—	—
N	= 8,92 „	—	—	8,64	8,63
O_5	= 50,95 „	—	—	—	—
	100,00				

Da die dargestellte Verbindung in allen ihren Eigenschaften den Charakter einer Nitroverbindung an sich trägt, und da sich Dehydroschleimsäure leicht unter Kohlensäureabspaltung in Pyroschleimsäure umwandelt, so kann man wohl annehmen, dass dieses Produkt wirklich Nitropyroschleimsäure, und nicht etwa eine derselben isomere Säure ist.

Nitropyroschleimsäureäthyläther,

$$C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\NO_2\end{matrix}\right. O, COOC_2H_5.$$

Man erhält den Aether durch Lösen der Säure in absolutem Alkohol und Einleiten von Salzsäuregas unter Erwärmen am Rückflusskühler. Er krystallisirt in seideglänzenden, rhombischen Blättchen, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 101°. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man die Verbindung

leicht rein. Mit heissem Wasser zersetzt sie sich in Nitropyroschleimsäure und Alkohol.

Analyse des Nitropyroschleimsäureäthyläthers:

1) 0,2177 Grm. Substanz gaben:
CO_2 = 0,3655 Grm. und H_2O = 0,0830 Grm.
C = 45,79 % H = 4,24 %

2) 0,5818 Grm. Substanz:
CO_2 = 0,9736 Grm. H-Bestimmung missglückte.
C = 45,48 %

3) 0,1645 Grm. Substanz: N = 11,15 Ccm. (Bar. 760 Mm., Temp. 23°) = 7,64 %.

Berechnet.		Gefunden. 1.	2.	3.
C_7 =	45,41 %	45,79	45,48	—
H_7 =	3,78 „	4,24	—	—
N =	7,56 „	—	—	7,64
O_5 =	43,25 „	—	—	—
	100,00			

Die Säure ist nach der Zusammensetzung ihres Aethers einbasisch wie die Pyroschleimsäure.

Durch die leichte Bildung ihres Aethers unterscheidet sich die Nitroschleimsäure von der isomeren Nitropyromekonsäure, deren Silbersalz, selbst mit Jodäthyl behandelt, nicht den Aether giebt.[1])

Durch vorsichtiges Erwärmen des Dehydroschleimsäureäthers mit Salpetersäurehydrat und concentrirter Schwefelsäure wurde ein hellgelber, unschmelzbarer, aus Wasser in warzenförmigen Aggregaten krystallisirender, stickstoffhaltiger Körper erhalten. Aus Mangel an Material konnten die Versuche über die Zusammensetzung dieses Körpers nicht zu Ende geführt werden.

Nitropyroschleimsaures Silber, $C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ NO_2 \end{matrix} \right. O, COOAg$,

bildet sich durch Eintragen von kohlensaurem Silber in eine Lösung von Nitropyroschleimsäure. In Wasser ist es unlöslich, jedoch löst es sich leicht in Salpetersäure und in

[1]) Ost, dies. Journ. [2] 19, 193.

Ammoniak. Das Silbersalz zersetzt sich theilweise mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber, weshalb es nicht zur Analyse geeignet war.

Nitropyroschleimsaurer Baryt,

$$\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\NO_2\end{matrix}\right. O, COO\right)_2 Ba + x\,aq,$$

Dieses Salz bildet sich beim Zusammenbringen einer Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt. Nach dem Eindampfen der filtrirten Lösung krystallisirt das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Barytsalz in hellgelben Blättchen aus. Bei starkem Erhitzen findet lebhafte Verpuffung statt. Der nitropyroschleimsaure Baryt scheint mit mehreren Molekülen Wasser zu krystallisiren, doch geht ein Theil des letzteren schon beim Stehen an der Luft weg. Vollständig wird das Wasser ausgetrieben durch längeres Erwärmen auf 120°.

0,7715 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, gaben:

$BaSO_4$ = 0,3985 Grm.
Ba = 30,38 % (berechnet 30,51 %).

Nitroschleimsaurer Kalk, $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\NO_2\end{matrix}\right. O, COO\right)_2 Ca$.

Man stellt dieses Salz dar durch Neutralisiren der Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in büschelförmig angeordneten Nadeln.

Nitropyroschleimsaures Blei $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\NO_2\end{matrix}\right. O, COO\right)_2 Pb$

erhält man durch vorsichtiges Ausfällen einer schwach ammoniakalischen Lösung der Säure mit essigsaurem Blei, als amorphen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag.

Alkalien und Ammoniak erzeugen mit Nitropyroschleimsäure beim Erwärmen eine tiefbraune Färbung.

Das Ammonsalz ist sehr unbeständig. Beim Eindunsten seiner Lösung im Vacuum zerlegt es sich in Ammoniak und Nitropyroschleimsäure.

Reduction der Nitropyroschleimsäure.

Lässt man auf die wässrige Lösung der Nitropyroschleimsäure Zinn und Salzsäure einwirken — bis die rechtwinkligen Tafeln, beim Eindampfen einer Probe der Lösung, unter dem Mikroskope nicht mehr wahrnehmbar sind — so resultiren Bernsteinsäure, Kohlensäure und Chlorammonium.

Nachdem die Nitropyroschleimsäure vollständig zersetzt ist, fällt man das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus, filtrirt und dampft auf dem Wasserbade ein; die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle presst man ab, löst sie in Wasser und fällt nochmals aus. Diesen Process wiederholt man zwei bis drei Mal und lässt dann langsam auskrystallisiren. Die so erhaltene Verbindung ist vollständig zinnfrei und krystallisirt, wie die Bernsteinsäure, in rhombischen und sechseckigen Tafeln. Der Schmelzpunkt der aus dem Silbersalz abgeschiedenen Säure war 181°. Bernsteinsäure schmilzt bei 180°—181°. Dass die von mir erhaltene Säure wirklich Bernsteinsäure ist, bewiesen sowohl die unten mitgetheilten Analysen der Säure selbst und ihres Silbersalzes, als auch die Uebereinstimmung der krystallographischen und Löslichkeitsverhältnisse des Silber-, Natron-, Baryt- und Eisensalzes beider Säuren.

Jene Zersetzung und Entstehung der Bernsteinsäure aus Nitropyroschleimsäure lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$\underbrace{C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ NO_2 \end{matrix} \right. O, COOH}_{\text{Nitropyroschleimsäure}} + H_4 + H_2O = \underbrace{C_2 H_4 \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right.}_{\text{Bernsteinsäure}} + NH_3 + CO_2.$$

Analyse:

A. Der freien Säure.

1) 0,4847 Grm. gaben:

CO_2 = 0,7155 Grm. und H_2O = 0,2373 Grm.

C = 40,26 % H = 5,44 %

2) 0,5517 Grm.:

CO_2 = 0,8223 Grm. und H_2O = 0,2592 Grm.

C = 40,47 % H = 5,22 %

Berechnet.			Gefunden. 1.	2.
C_4	=	40,68 %	40,26	40,47
H_6	=	5,09 „	5,44	5,22
O_4	=	54,24 „	54,30	54,31
		100,00	100,00	100,00

B. Des Silbersalzes:

1) 0,4770 Grm. gaben:
CO_2 = 0,2560 Grm. und H_2O = 0,0646 Grm.
C = 14,63 % H = 1,50 %

2) 0,8596 Grm. gaben Ag = 0,5555 Grm. = 64,62 %.
3) 0,5418 „ „ Ag = 0,3523 „ = 65,02 „
4) 0,6553 „ „ Ag = 0,4238 „ = 64,81 „

Die Silberbestimmnngen wurden ausgeführt durch Glühen des Silbersalzes im Porcellantiegel und Wägen des zurückgebliebenen Silbers.

Berechnet.			Gefunden. 1.	2.	3.	4.
C_4	=	14,46 %	14,63	—	—	—
H_4	=	1,20 „	1,50	—	—	—
Ag_2	=	65,06 „	—	64,62	65.02	64,81
O_4	=	19,28 „	—	—	—	—
		100,00				

Es liegt hier die wohl ziemlich vereinzelt dastehende Thatsache vor, dass durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf eine Nitroverbindung nicht die Amidoverbindung, sondern ein Oxydationsprodukt nebst Ammoniak entsteht.

Ein ähnlicher Vorgang findet vielleicht auch beim Behandeln der sogenannten Nitrolsäuren mit Zinn und Salzsäure statt; dieselben geben in diesem Falle Fettsäuren und Hydroxylamin.

Nach der oben gegebenen Gleichung ist zur Entstehung der Bernsteinsäure Wasser erforderlich. Um Amidopyroschleimsäure zu erhalten, wurde deshalb die Nitropyroschleimsäure in absolutem Aether gelöst und mit Zinn und alkoholischer Salzsäure behandelt; allein immer wieder entstand Bernsteinsäure und Chlorammonium, wahrscheinlich durch Einwirkung des bei der Reaction entstehenden Wassers:

$$C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ NO_2 \end{matrix} \right. O, COOH + H_6 = C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ NH_2 \end{matrix} \right. O, COOH + 2\,H_2O.$$

Eingehendere Versuche wurden wegen schon erwähnten Mangels an Material in dieser Richtung nicht unternommen.

Auffallend sind die analogen Beziehungen zwischen Schleimsäure, Dehydroschleimsäure, Pyroschleimsäure einer- und Citronensäure, Aconitsäure, Itaconsäure andererseits.

Wie die Schleimsäure sich beim Erhitzen in Dehydroschleimsäure (s. o.) und Pyroschleimsäure zerlegt, so entsteht bei vorsichtiger, trockner Destillation der Citronensäure erst Aconitsäure, dann Itaconsäure; und während Schleimsäure, mit Brom- oder Chlorwasserstoffsäure erhitzt, Dehydroschleimsäure giebt, so entsteht aus Citronensäure, durch Erwärmen mit denselben Säuren, Aconitsäure.

Dehydroschleimsäure zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Pyroschleimsäure, Aconitsäure durch denselben Process in Kohlensäure und Itaconsäure.

Ferner nehmen Dehydroschleimsäure [1]) und Aconitsäure beim Behandeln mit Natriumamalgam zwei Atome Wasserstoff auf.

In Gleichungen ausgedrückt, verlaufen die Processe, wie folgt:

1) $$\underbrace{C_4\,H_4\,(OH)_4 \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right.}_{\text{Schleimsäure}} - 3\,H_2O = \underbrace{C_4\,H_2O \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right.}_{\text{Dehydroschleimsäure}}$$

$$\underbrace{C_3\,H_4\,(OH) \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \\ COOH \end{matrix} \right.}_{\text{Citronensäure}} - H_2O = \underbrace{C_3\,H_3 \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \\ COOH \end{matrix} \right.}_{\text{Aconitsäure}}$$

2) $$\underbrace{C_4\,H_4\,(OH)_4 \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right.}_{\text{Schleimsäure}} + HCl = \underbrace{C_4\,H_2O \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right.}_{\text{Dehydroschleimsäure}} + 3\,H_2O + HCl$$

$$\underbrace{C_3\,H_4\,(OH) \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \\ COOH \end{matrix} \right.}_{\text{Citronensäure}} + HCl = \underbrace{C_3\,H_3 \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \\ COOH \end{matrix} \right.}_{\text{Aconitsäure}} + H_2O + HCl$$

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 1089.

3) $\underbrace{C_4H_2O \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}}_{\text{Dehydroschleimsäure}} = \underbrace{(C_4H_3O)\,COOH}_{\text{Pyroschleimsäure}} + CO_2$

$\underbrace{C_3H_3 \begin{cases} COOH \\ COOH \\ COOH \end{cases}}_{\text{Aconitsäure}} = \underbrace{C_3H_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}}_{\text{Itaconsäure}} + CO_2$

4) $\underbrace{C_4H_2O \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}}_{\text{Dehydroschleimsäure}} + H_2 = \underbrace{(C_4H_4O) \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}}_{\text{Unbenannte Säure}}$

$\underbrace{C_3H_3 \begin{cases} COOH \\ COOH \\ COOH \end{cases}}_{\text{Aconitsäure}} + H_2 = \underbrace{C_3H_5 \begin{cases} COOH \\ COOH \\ COOH \end{cases}}_{\text{Tricarballylsäure}}$

Aus der Bildung von Bernsteinsäure darf man den Schluss ziehen, dass das Radical der Pyroschleimsäure: C_4H_3O, und das Radical der Bernsteinsäure Aethylen $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}$, in Beziehung zu einander stehen.

Durch diese Folgerung wird die Ansicht unterstützt, dass Furfuran die Zusammensetzung: $C_2H_2 \begin{Bmatrix} CH \\ CH \end{Bmatrix} O$, hat, eine Auffassung, für welche auch die Bildung der Fumarsäure aus Pyroschleimsäure und Dehydroschleimsäure spricht.[1])

Demnach ist dann:

Pyroschleimsäure: $C_2H_2 \begin{Bmatrix} CH \\ C\,COOH \end{Bmatrix} O$,

Dehydroschleimsäure: $C_2H_2 \begin{Bmatrix} C\,COOH \\ C\,COOH \end{Bmatrix} O$,

Die zwei Wasserstoffatome mehr als Dehydroschleimsäure enthaltende Säure hat dann die Zusammensetzung:

$$C_2H_4 \begin{Bmatrix} C\,COOH \\ C\,COOH \end{Bmatrix} O.$$

---

[1]) S. Kolbe-v. Meyer, Lehr- und Handbuch der org. Chemie (1881), Bd. II, S. 355.

Wenn durch die vorstehende Arbeit auch die Frage über die Stellung, welche die Pyroschleimsäure und ihre Abkömmlinge unter den ungesättigten Säuren einnehmen und über die Constitution dieser interessanten Verbindungen noch nicht endgiltig entschieden ist, so glaube ich doch durch meine Versuche einen kleinen Theil zur Erkenntniss dieser Körper beigetragen zu haben.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im November 1881.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

9. Ueber Diallyläthylcarbinol;

von

A. Smirensky.

Von den tertiären Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n-3}.OH$ mit den zwei Radicalen „Allyl" sind bis jetzt das Diallylmethylcarbinol[1]) und zwei isomere Diallylpropylcarbinole[2]) dargestellt; es fehlt noch das zwischen diesen Alkoholen stehende Diallyläthylcarbinol. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. Saytzeff und unter dessen Leitung habe ich diese Verbindung dargestellt und untersucht.

Die Gewinnung des Diallyläthylcarbinols aus Propionsäureäthyläther, sowie die Abscheidung des Alkohols aus dem Produkte wurden von mir in ganz derselben Weise, wie bei der Darstellung der oben erwähnten Homologen dieses Carbinols, ausgeführt.

Das durch Fractioniren aus dem öligen Produkt abgeschiedene Diallyläthylcarbinol ist eine farblose Flüssigkeit, welche ähnlich den Homologen riecht. — Der Siedepunkt

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **185**, 170.
[2]) Das. **193**, 362, und **197**, 70.



des Alkohols liegt bei 175°—176°, unter 743,5 Mm. Druck bei 0°, (der Quecksilberfaden tauchte bis 10° in den Dampf; die äussere Temperatur betrug 31°). In Wasser ist der Alkohol unlöslich und specifisch leichter als dasselbe. Die Bestimmung des specifischen Gewichts lieferte folgende Resultate:

Gewicht des Wassers bei 0°	1,0015 Grm.
„ „ Alkohols „ 0°	0,879 „
„ „ „ „ 17°	0,865 „
Spec. Gew. des Alkohols bei 0°	0,8776 „
„ „ „ „ „ 17° auf Wasser von 0° bezogen	0,8637 „
Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0° und 17°	0,00095 „

Die Analyse gab folgende Resultate:

1) 0,153 Grm. gaben 0,438 Grm. CO_2 und 0,1625 Grm. H_2O.
2) 0,1625 „ „ 0,459 „ „ „ 0,174 „ „

Berechnet für $\left.\begin{matrix}(C_3H_5)_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}C.OH$			Gefunden. 1.	2.
C_9	108	77,14	77,18	77,03
H_{16}	16	11,43	11,79	11,89
O	16	11,43	—	—
	140	100,00		

Das Carbinol wurde durch eine 5procentige alkalische Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Die nicht-flüchtigen Säuren wurden durch Aether extrahirt und mit Calciumcarbonat gesättigt, wobei ein lösliches und ein unlösliches Calciumsalz gewonnen wurde. Das letztere Salz erwies sich als oxalsaurer Kalk, das erstere ist wegen der geringen Menge, über welche ich verfügte, und wegen ihrer schlechten Krystallisation bis jetzt in reinem Zustande nicht erhalten worden.

10. Ueber das Produkt der Reduction von Succinylchlorid und über die normale γ-Oxybuttersäure;

von

Alexander Saytzeff.

Bereits i. J. 1873 habe ich[1]) durch Reduction des Succinylchlorids eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_4H_6O_2$ erhalten. Nach der Entstehungsweise und einigen Eigenschaften dieser Verbindung habe ich von Anfang an die Voraussetzung gemacht, diese Verbindung müsse nach der einen von den folgenden Formeln zusammengesetzt sein:

$$\text{1.}\quad \begin{array}{l} CH_2-COH \\ \,| \\ CH_2-COH \end{array} \qquad\qquad \text{2.}\quad \left.\begin{array}{l} CH_2-CO \\ \,| \\ CH_2-CH_2 \end{array}\right\rangle O;$$

nachdem aber auch die anderen Eigenschaften der Verbindung näher erforscht waren, habe ich mich für berechtigt gehalten, die erste Structurformel definitiv zu wählen, mit anderen Worten, die von mir dargestellte Verbindung als Bernsteinsäurealdehyd anzusprechen. Die Hauptfacta, welche mich zu der letzteren Schlussfolgerung geführt haben, waren folgende: 1) die Fähigkeit des erhaltenen Produktes, mit saurem schwefligsauren Natron eine krystallinische Verbindung einzugehen; 2) seine Oxydation zu der Aldehydosäure, $C_4H_6O_3$, und alsdann zu Bernsteinsäure; 3) seine Eigenschaft, durch Einwirkung von Basen, analog dem Glyoxal, sich in Oxybuttersäure, welche die wahre Homologe der Glycolsäure ist, zu zersetzen, und endlich 4) die erfolglosen Versuche, aus dem Produkt der Reduction des Succinylchlorids Buttersäure zu gewinnen. Ausser diesen Thatsachen sprach noch zu Gunsten der obigen Schlussfolgerung das damals bekannte Verhalten des Phtalylchlorids. Bekanntlich haben H. Kolbe nnd G. Wischin[2]) durch Reduction dieses Chlorids eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_6O_2$ erhalten und dieselbe als Phtalsäurealdehyd angesprochen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 171, 258.

[2]) Zeitschr. Chem. 1866, S. 315.

Die i. J. 1877 aus A. Baeyer's Laboratorium veröffentlichte Arbeit Hessert's[1]), welche neues Licht auf die Constitution dieses Produktes geworfen hat, erschütterte in meinen Augen auch die oben angeführte Ansicht. Obwohl bereits zu jener Zeit das zu eingehender Prüfung der schwebenden Frage erforderliche Material dargestellt war und mit demselben einige neue Beobachtungen gemacht waren, wurde es mir doch erst in der letzten Zeit möglich, die Untersuchung zu Ende zu führen, da ich durch andere Arbeiten, hauptsächlich aber durch eine anhaltende Krankheit an der Vollendung verhindert war. — In diesem Zwischenraume, nämlich vor etwa 2 Jahren, und vor dem Erscheinen der Notiz von Jul. Bredt[2]) habe ich die in meiner vorläufigen Mittheilung[3]) veröffentlichte Beobachtung gemacht, welche mich bewog, von meiner früheren Auffassung der Structur des von mir erhaltenen Produktes abzustehen und in demselben das Anhydrid der normalen Oxybuttersäure, folglich eine zu der Reihe der Verbindungen, welche R. Fittig als Lactone bezeichnet, angehörige Verbindung anzuerkennen, aber nicht als Bernsteinsäurealdehyd, wie ich früher angenommen.

Obwohl die in vorliegender Abhandlung angeführten Resultate nicht alle Einzelnheiten meiner früheren Arbeit berühren, so glaube ich doch, dass diese Untersuchungen schon als zur Genüge abgerundet gelten können, weshalb ich mich entschliesse, dieselben schon jetzt der Oeffentlichkeit zu übergeben, ohne die Beendigung anderer, in dieser Richtung unternommener Versuche abzuwarten. Ausser dem Gesagten hat mich zur Publication noch der Umstand be-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1445.

[2]) Das. **13**, 748. — Ich citire hier die Notiz von J. Bredt in der Absicht, die Irrthümlichkeit von R. Fittig's Meinung zu zeigen, welche er in seiner Abhandlung über die Constitution der Lactone (Ann. Chem. Pharm. **208**, 112) ausgesprochen, dass ich erst dann meinen Fehler erkannt habe, nachdem J. Bredt in seiner Notiz auf die Wahrscheinlichkeit aufmerksam gemacht hat, dass meine Verbindung kein Aldehyd, sondern ein Lacton sei.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 1061.

wogen, dass in der letzten Zeit Arbeiten zu erscheinen anfingen, welche das von mir untersuchte Gebiet nahe berühren; als Beispiel weise ich auf die Würzburger Dissertation von W. Sonne: „Ueber Gamma-Oxybuttersäure" hin.

Darstellung des Butyrolactons. Um diese Verbindung zu erhalten, wurde die Reduction des Succinylchlorids unter denselben Bedingungen wie früher[1]) ausgeführt; es ist aber eine geringe Abänderung in der Reindarstellung des Lactons gemacht worden. Nach der Trennung des Lactons von Bernsteinsäureäther habe ich früher die Entfernung des Wassers aus der wässrigen Lactonlösung durch Eindampfen auf dem Wasserbade empfohlen. Jedoch ist diese Operation nicht vortheilhaft, da das Lacton nach den letzten Versuchen mit den Wasserdämpfen ziemlich flüchtig ist. — Deshalb wurde dieses Verfahren verlassen und zur Extraction des Lactons aus der wässrigen Lösung Aether verwendet. Da aber das Lacton aus der Lösung in viel Wasser sich schwer extrahiren lässt, so wurde, um eine möglichst vollständige Extraction zu erreichen und dieselbe zugleich zu beschleunigen, die wässrige Lactonlösung nicht direct mit Aether behandelt, sondern dieselben vorerst durch Destillation concentrirt. Ganz in derselben Weise wurde das mit den Wasserdämpfen übergegangene Lacton aus den ersten und den folgenden Destillaten extrahirt. Durch Wiederholung dieser Manipulationen wurde der grösste Theil des Lactons aus der Lösung gewonnen; ich begnügte mich gewöhnlich mit dreimaliger Wiederholung der betreffenden Operation; das in den mit Aether behandelten wässrigen Lösungen zurückgebliebene und in dem letzten Destillat enthaltene Lacton wurde zur Darstellung irgend eines Salzes der normalen Oxybuttersäure verwendet. Das aus den ätherischen Lösungen gewonnene Lacton wurde durch Fractioniren in ganz derselben Weise, wie früher, gereinigt.

Schliesslich ist hervorzuheben, dass in der Aussicht auf grössere Ausbeute des Lactons jener trockne Rückstand berücksichtigt werden muss, welcher nach dem Behandeln des

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 171, 261.

Rohproduktes mit Aether zurückbleibt, da aus demselben ziemlich beträchtliche Menge Lactons gewonnen wird. Aus diesem trocknen Rückstand wurde das Lacton auf ganz dieselbe Art[1]), wie früher, aus der wässrigen Lösung in der obigen Weise gewonnen.

Eigenschaften des Butyrolactons. Ca. 25 Grm. Lacton vom Siedepunkt 201°—203° haben dazu gedient, einige physikalische Eigenschaften desselben zu bestimmen. In der Absicht, seine Siedetemperatur genauer festzustellen, wurde diese Menge der fractionirten Destillation unterworfen, welche folgendes Resultat lieferte: Aus 25 Grm. habe ich 20 Grm. constant bei 203° siedenden Lactons erhalten (Barometerstand: 753,8 Mm. bei 0°; das Thermometer befand sich bis + 90° im Dampfe; Temperatur am Destillirgefässe 42°). Der auf 760 Mm. reducirte und corrigirte Siedepunkt des Lactons beträgt demnach 206°. Die Reinheit des erhaltenen Lactons ergiebt sich aus nachstehender Analyse:

0,3205 Grm. des Lactons gaben 0,654 Grm. CO_2 u. 0,208 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_4	48	55,81	55,65
H_6	6	6,97	7,21
O_2	32	37,22	—
	86	100,00	

Die Bestimmung des specifischen Gewichts lieferte folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 0°	1,0025 Grm.
„ „ Lactons bei 0°	1,1470 „
„ „ „ „ 16°	1,1315 „
Specifisches Gewicht bei 0°	1,1441 „
„ „ „ 16° auf Wasser von 0° bezogen	1,1286 „
Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0° und 16°.	0,00086 „

Hinsichtlich der übrigen physikalischen Eigenschaften des Lactons, nämlich seines äusseren Aussehens, seiner Consistenz und Löslichkeit kann ich nur meine früheren Beobachtungen bestätigen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 171, 288.

Die Ueberführung des Butyrolactons in normale γ-Oxybuttersäure. Zur Darstellung derselben wurden 5 Grm. Lacton mit Aetzbaryt unter denselben Bedingungen wie früher[1]) behandelt, das Barytsalz alsdann durch Schwefelsäure zersetzt, und die freie Säure mit Aether extrahirt. Die Extraction mittelst Aether wurde anfangs direct mit der erhaltenen Lösung ausgeführt; nachdem aber die Beobachtung gemacht worden, dass die Säure sich aus viel Wasser nur schwer extrahiren lässt, so wurde das Verfahren, welches zur Extraction des Lactons aus der wässrigen Lösung diente, angewendet. Jedoch vor der Anwendung dieses letzten Verfahrens entfernte ich die in der Lösung befindliche geringe Menge Schwefelsäure, um der Möglichkeit einer schädlichen Einwirkung der Schwefelsäure auf die Oxybuttersäure bei der Destillation vorzubeugen. Die Schwefelsäure wurde durch Bleicarbonat entfernt, das in die Lösung übergegangene Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und endlich der Ueberschuss des letzteren durch Erwärmen vertrieben. — Da auch vermittelst dieses Verfahrens mir nicht gelungen war, die Säure vollständig zu extrahiren, so wurde der in der wässrigen, mit Aether behandelten Flüssigkeit und in dem letzten Destillate zurückgebliebene Rückstand der Säure zur Darstellung eines Salzes der normalen Oxybuttersäure verwendet. Nach der beschriebenen Behandlung mit Aether wurden ca. 3 Grm. roher Säure gewonnen. Nachdem ich mich durch einen vorläufigen Versuch von der Flüchtigkeit der Säure überzeugt hatte, unterwarf ich die ganze Menge der fractionirten Destillation. Durch dieses Fractioniren gelang es mir bald, ohngeachtet der geringen Menge der Säure und ihres Wassergehaltes, ca. $1^1/_2$ Grm. der zwischen 201° und 203° siedenden Flüssigkeit zu gewinnen. Die Analyse dieser Portion gab folgende Zahlen:

0,187 Grm der Substanz gaben 0,3795 Grm. CO_2 und 0,121 Grm. H_2O.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 171, 270.

	Berechnet.		Gefunden.
C_4	48	55,81	55,36
H_6	6	6,97	7,12
O_2	32	37,22	—
	86	100,00	

Demnach hat die bei der Destillation der Oxybuttersäure gewonnene Verbindung dieselbe Zusammensetzung, wie das Produkt der Reduction von Succinylchlorid. Nach Ueberführung der erhaltenen Verbindung in ihr Baryt- und Kalksalz und Vergleichung dieser mit den Salzen der normalen Oxybuttersäure, sowie mit Rücksicht auf den Siedepunkt und die übrigen Eigenschaften des Destillationsproduktes konnte an der Identität der beiden Verbindungen nicht mehr gezweifelt werden.

Diese Thatsache war es, welche mich bewog, meine frühere Ansicht über die Constitution des durch Reduction des Succinylchlorids gewonnenen Produktes aufzugeben. Wenn man diese Verbindung als Bernsteinsäurealdehyd ansieht, so wird es sehr schwer, seine Rückbildung aus der normalen Oxybuttersäure zu erklären, — eine solche Umwandlung hat wenigstens bei dem gegenwärtigen Zustand unserer Kenntnisse keine Analogie. Die Sache erklärt sich aber leicht und einfach, wenn man annimmt, die erhaltene Verbindung sei das Anhydrid der normalen Oxybuttersäure.

Hinsichtlich der Leichtigkeit, mit welcher sich die normale Oxybuttersäure in Anhydrid und Wasser zerlegt, erscheint es mir unerklärlich, warum W. Sonne[1]) eine solche Umwandlung mit der γ-Oxybuttersäure, welche er aus α-Acetylgammaoxybuttersäureäther:

$$CH_3 . OH\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3CO)\text{-}CO . OC_2H_5$$

gewonnen hatte, nicht hat bewerkstelligen können.

Eigenschaften der normalen Oxybuttersäure. Diese Säure scheidet sich aus ätherischer Lösung als eine Flüssigkeit aus, welche beim Aufbewahren im Exsiccator, ohne zu krystallisiren, sich verflüchtigt. Mit den Wasser-

[1]) S. dessen Dissertation, S. 32.

dämpfen ist die Säure gleichfalls flüchtig, was durch folgenden directen Versuch nachgewiesen wurde: Nachdem ihre wässrige Lösung aus einem Oelbade zur Hälfte abdestillirt war, wurde die Säure durch Aether, wie aus dem Rückstande, so auch aus dem Destillate extrahirt. — Diese Beobachtung steht im Widerspruche mit den Angaben von W. Sonne[1]), wonach γ-Oxybuttersäure mit den Wasserdämpfen fast gar nicht flüchtig ist.

Die aus ihrem Barytsalze auf die oben erwähnte Weise abgeschiedene oder durch directes Auflösen des Lactons in Wasser dargestellte normale Oxybuttersäure reagirt schwach sauer. Mit den Metalloxydhydraten giebt sie, soweit meine Untersuchungen reichen, leicht Salze; die Carbonate, mit Ausnahme der alkalischen, sättigen die Säure nicht vollständig, was aus dem Umstande geschlossen werden konnte, dass durch Carbonate stets geringere Mengen oxybuttersaurer Salze gewonnen wurden, als der dazu verwandten Oxybuttersäure entsprach. — Von den Salzen der normalen Oxybuttersäure sind folgende dargestellt:

Das Kaliumsalz ist durch Einwirkung von kohlensaurem Kali auf die wässrige Lactonlösung bereitet worden; das überschüssige Carbonat wurde durch Auflösen des trocknen Salzes in Alkohol entfernt. Durch Verdampfen der wässrigen Lösung im Exsiccator wird das Salz zuerst als Syrup erhalten, welcher später zu einer aus strahlenförmig gruppirten Büscheln von faseriger Structur bestehenden Masse erstarrt. Uebrigens verliert das Salz beim längeren Aufbewahren unter dem Exsiccator ziemlich bald seinen Glanz und wird trübe. Aus alkoholischer Lösung scheidet sich das Salz in Warzen aus. An der Luft zerfliesst es rasch. Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes ergab Folgendes:

0,621 Grm. des Salzes gaben 0,385 Grm. SO_4K_2.

	Berechn. für $C_4H_7O_3K$.	Gefunden.
K	27,46	27,79

[1]) S. dessen Dissertation S. 20.

W. Sonne[1]) beschreibt die Eigenschaften des oxybuttersauren Kalis in folgender Weise: Das aus der Säure und Kaliumhydroxyd dargestellte Salz bildet einen farblosen Syrup, der auch nach dem Erhitzen auf 110°—120° seine Syrupconsistenz beibehält.

Das Natriumsalz wurde auf dieselde Art wie das Kaliumsalz erhalten. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung im Exsiccator blieb dasselbe als Syrup zurück, welcher später sich in eine aus undeutlichen Nadelbüscheln bestehende Masse verwandelte. — Aus Alkohol krystallisirt das Salz in dendritischen Aggregaten, mit abgerundeten, gleichsam abgeschmolzenen Kanten. An der Luft ist das Salz zerfliesslich. Die Analyse des Salzes gab folgendes Resultat:

0,252 Grm. des Salzes gaben 0,143 Grm. SO_4Na_2.

	Gefunden.	Ber. für $C_4H_7O_3Na$.
Na	18,38	18,25

Das Ammoniumsalz ist durch Sättigen der wässrigen Lactonlösung mit Ammoniak dargestellt. — Beim Verdampfen seiner Lösungen im Exsiccator bleibt dasselbe aus der wässrigen Lösung als Syrup zurück, welcher selbst nach langem Stehen im Exsiccator nicht fest wird; aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in ziemlich grossen kugelförmigen Aggregaten. Es ist höchst zerfliesslich.

Das Bariumsalz wurde nach der früher beschriebenen Darstellungsweise[2]) gewonnen. In Uebereinstimmung mit meinen früheren Beobachtungen schied sich das Salz aus der wässrigen Lösung als Syrup aus, welcher zu einer krystallinischen, aus sternförmigen Aggregaten bestehenden Masse erstarrt. — Nach W. Sonne's[3]) Beobachtungen wird das γ-oxybuttersaure Barium als zäher Syrup, welcher an der Oberfläche sich mit einem festen Gummi überzieht, aber nicht krystallinisch, erhalten. — Während der letzteren Untersuchungen ist auch mir die Abscheidung des Bariumsalzes in der zuletzt erwähnten Form einmal vorgekommen; die

---

[1]) S. dessen Dissertation, S. 27.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **171**, 270 und 273.

[3]) S. dessen Dissertation, S. 23, 24 und 25.

Ursache dieser Erscheinung aufzuklären ist mir nicht gelungen. Dieses Bariumsalz wurde nach dem Trocknen bei 120° und nach dem Auflösen in Wasser in krystallinischer Form erhalten. Das Bariumsalz ist, selbst in der Wärme, so gut wie gar nicht in Alkohol löslich und hygroskopisch. Nach dem Trocknen bei 110° gab es bei der Analyse folgendes Resultat:

0,295 Grm. des Salzes gaben 0,2 Grm. SO_4Ba.

	Gefunden.	Ber. für $(C_4H_7O_3)_2Ba$.
Ba	39,86	39,94

Diese Analyse zeigt in Uebereinstimmung mit den in meiner früheren Abhandlung[1]) angeführten Analysen, dass unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen das normale Bariumsalz ohne Beimischung des Bariumsalzes der anhydrirten normalen Oxybuttersäure, wie dies in den Versuchen W. Sonne's[2]) der Fall war, gewonnen wurde.

Das Kalksalz wurde in derselben Weise wie das Bariumsalz erhalten. Hinsichtlich seiner Zusammensetzung und Eigenschaften kann ich alle meine früheren Beobachtungen[3]) bestätigen.

Das Zinksalz wurde durch Behandlung der wässrigen Lactonlösung mit frisch gefälltem Zinkoxydhydrat bereitet. Es wurde aus wässriger, sowie alkoholischer Lösung, beim Verdampfen derselben im Exsiccator, als Syrup erhalten, welcher zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrte. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab Resultate, welche auf eine Verunreinigung des normalen Salzes durch basisches oder vielleicht durch Zinkoxyd hinweisen:

1) 0,208 Grm. des Salzes, das aus alkokolischer Lösung erhalten war, gaben 0,0635 Grm. ZnO.

2) 0,659 Grm. des Salzes, das aus alkoholischer Lösung von anderer Bereitung erhalten war, gaben 0,209 Grm. ZnO.

3) 1,373 Grm. des Salzes, das aus der wässrigen Lösung erhalten war, gaben 1,744 Grm. CO_2 und 0,61 Grm. H_2O.

---

1) Ann. Chem. Pharm. 171, 273.
2) S. dessen Dissertation, S. 24.
3) Ann. Chem. Pharm. 171, 273 und 274.



4) 0,514 Grm. des Salzes, das aus der wässrigen Lösung erhalten war, gaben 0,164 Grm. ZnO.

Berechnet für für $(C_4H_7O_3)_2Zn$.			Gefunden. 1.	2.	3.	4.
C_8	96	35,43	—	—	34,64	—
H_{14}	13	5,16	—	—	4,93	—
O_6	96	35,43	—	—	—	—
Zn	65	23,98	24,49	25,45	—	25,60
	271	100,00				

Das Kupfersalz, durch Sättigen der wässrigen Lactonlösung mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat dargestellt, schied sich beim langsamen Verdunsten der Lösung im Exsiccator als dunkelblaue gummiartige Masse aus. Beim Erhitzen der concentrirten Lösung des Natriumsalzes der Oxybuttersäure mit schwefelsaurem Kupferoxyd wurde ein wahrscheinlich basisches Salz als hellblauer Niederschlag erhalten.

Die Darstellung des Silbersalzes in reinem Zustande ist mir misslungen. Das durch Sättigen der wässrigen Lactonlösung mit Silberoxyd erhaltene Salz blieb nach langsamem Verdunsten im Exsiccator als schwarze Masse zurück. Beim Ausfällen der concentrirten Lösung des Natriumsalzes der Oxybuttersäure mit Silbernitrat wurde es anfangs als weisser Niederschlag erhalten, welcher sich aber bald schwärzte.

Umwandlung des Butyrolactons in normale Buttersäure. Das Butyrolacton ist bis jetzt in die ihm correspondirende normale Buttersäure nicht übergeführt worden und hiermit ist auch der zwischen diesen Verbindungen vermuthete Zusammenhang auf experimentellem Wege noch nicht nachgewiesen. Nachdem der früher[1]) von mir unternommene Versuch, diese Umwandlung durch Jodwasserstoff zu realisiren, gescheitert war, habe ich in folgender Weise die Ueberführung in Buttersäure bewerkstelligt:

Beim Abdestilliren einer Mischung von 15 Grm. Phosphorjodid mit etwa 2 Grm. wässriger Butyrolactonlösung bis

[1]) Ann. Chem. Pharm. 171, 283.

auf $^2/_3$ ihres Volums habe ich zwar aus dem Destillate durch Silbercarbonat eine geringe Menge des Silbersalzes einer organischen Säure erlangt, aber dieselbe enthält keine Spur von Buttersäure. — Dieser Umstand veranlasste mich, den Destillationsrückstand einer Untersuchung zu unterwerfen. Und in der That wurde aus diesem durch Aether eine ziemlich beträchtliche Menge eines öligen, in Wasser untersinkenden Produktes ausgezogen. Von der Voraussetzung geleitet, diese Verbindung sei Jodbuttersäure, unterwarf ich dieselbe der reducirenden Wirkung von Natriumamalgam in saurer Lösung, wobei die saure Reaction durch Schwefelsäure unterhalten wurde. Nach beendeter Reaction wurde die Flüssigkeit durch Schwefelsäure stark sauer gemacht und zum grössten Theil abdestillirt. Die im Destillat enthaltene Säure wurde mit Silbercarbonat gesättigt, und alsdann diese Lösung in zwei Theile getheilt; der eine wurde für sich eingedampft; der andere, mit Schwefelsäure zersetzt, abdestillirt und mit kohlensaurem Kalk gesättigt.

Das Silbersalz krystallisirt in Nadeln, welche beim Glühen starken Buttersäuregeruch entwickeln; seine Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1165 Grm. des Salzes ergaben nach dem Glühen 0,0645 Grm. Ag.

	Gefunden.	Ber. für $C_4H_7O_2Ag$.
Ag	55,36	55,38

Das Kalksalz wurde beim Eindampfen auf dem Wasserbade in durchsichtigen Krystallen, welche beim Abkühlen sich in der Mutterlauge wieder auflösten, erhalten. — Diese Lösung gab beim Stehen im Exsiccator das Salz in Form von Blättern, welche analysirt wurden.

1) 0,4975 Grm. des Salzes erlitten beim Erhitzen auf 105° einen Gewichtsverlust von 0,037 Grm.

2) 0,4605 Grm. des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,29 Grm. SO_4Ca.

Danach ist die Identität der erhaltenen Säure mit der normalen Buttersäure festgestellt, deren Entstehung durch die folgenden zwei Gleichungen ausgedrückt wird:

$$1.\quad \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \!\!>\! O + HJ = \begin{matrix} CH_2-CO.OH \\ | \\ CH_2-CH_2J \end{matrix}.$$

$$2.\quad \begin{matrix} CH_2-CO.OH \\ | \\ CH_2-CH_2J \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} CH_2.COOH \\ | \\ CH_2-CH_3 \end{matrix} + HJ.$$

Von anderen Umwandlungen des Lactons und der normalen Oxybuttersäure wurde bis jetzt ihr Verhalten gegen ein Chromsäuregemisch mit neuem Material geprüft. In beiden Fällen wurden Resultate erhalten, welche meine früheren Angaben[1]) vollkommen bestätigen.

Ueber zwei neue Derivate des Sulfoharnstoffs;

von

M. Nencki und **N. Sieber.**

Sulfoharnstoff löst sich beim Erwärmen in Acetessigäther allmählich auf. Die Lösung nimmt eine gelbe Färbung an, und wenn das Erwärmen in einem Fractionirkölbchen mit vorgelegtem Kühler ausgeführt wird, so kann man sich leicht überzeugen, dass bei dieser Reaction neben etwas unverändertem Aether und schwefelhaltigen Aethylverbindungen hauptsächlich Alkohol entweicht. Ist der Sulfoharnstoff gelöst, so wird durch Wasserzusatz aus der Schmelze eine neue krystallinische, in Wasser schwer lösliche Substanz gefällt, die aus heissem Wasser mehrfach umkrystallisirt und analysirt, nach der Formel $C_5H_6ON_2S$ zusammengesetzt ist.

Die lufttrockne Substanz verliert auch bei 150° nichts mehr an Gewicht und ergab folgende Zahlen:

0,3626 Grm. der Substanz gaben 0,5631 Grm. CO_2 und 0,1505 Grm. H_2O oder 42,35 % C und 4,61 % H.

0,2960 Grm. der Substanz gaben 0,4564 Grm. CO_2 und 0,1251 Grm. H_2O oder 42,08 % C und 4,69 % H.

---

1) Ann. Chem. Pharm. 171, 274 und 279.

0,2506 Grm. der Substanz gaben 47,2 Ccm. feuchtes N-Gas bei 28,5° und 717 Mm. Bar. oder 19,50 % N.

0,2379 Grm. gaben 44,7 Ccm. N-Gas bei 25,5° und 713 Mm. Bar. oder 19,68 % N. Von dem Barometerstande wurde hier die Tension des Wasserdampfes aus 20proc. Kalilauge, über welcher das Volum des Gases abgelesen wurde, abgezogen.

0,2129 Grm. der Substanz gaben 0,3487 Grm. SO_4Ba oder 22,49 % S.

Versuch:			Berechnet:		
C	42,35 und	42,08 %	C_5	42,25 %	C
H	4,61 „	4,69 „	H_6	4,25 „	H
N	19,50 „	19,68 „	N_2	19,71 „	N
S	22,49 %		S	22,53 „	
			O	11,26 „	

Wie schon erwähnt, ist die Substanz in Wasser schwer löslich, doch nimmt die Löslichkeit mit der Wärme bedeutend zu, so dass sie sich gut aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. In Alkohol ist sie ebenfalls nur wenig löslich, noch weniger in Aether. Leicht löslich ist sie in Alkalien, woraus sie durch Säuren in unregelmässig gezackten, rhombischen Blättchen gefällt wird. Durch Metalloxyde, Jod u. s. w. wird sie nicht entschwefelt. Den Krystallen scheint eine blassgelbe Farbe eigenthümlich zu sein; sie schmelzen im Capillarröhrchen auch oberhalb 300° nicht. Die heisse, wässrige Lösung der Substanz giebt mit Silbersalpeter einen amorphen gelblichen Niederschlag, der gut ausgewaschen zunächst im Exsiccator, sodann im Luftbade bei 110° getrocknet und analysirt, folgende Zahlen ergab:

0,4438 Grm. der Substanz gaben 30 Ccm. N-Gas bei 9,5° und 708 Mm. Bar. oder 7,74 % N.

0,3087 Grm. der Substanz, mit Salpetersäure und Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, gaben 0,249 Grm. AgCl oder 60,34 % Ag. Die von AgCl abfiltrirte Flüssigkeit, mit Chlorbariumlösung versetzt, gab 0,210 Grm. SO_4Ba oder 9,26 % S.

0,4578 Grm. gaben 0,2837 Grm. CO_2 und 0,0637 Grm. H_2O oder 16,90 % C und 1,52 % H.

Aus diesen Zahlen wird folgende Zusammensetzung des Silbersalzes = $C_5H_4Ag_2N_2SO$ abgeleitet, welcher Formel 7,85 % N, 60,67 % Ag, 8,98 % S, 16,85 % C und 1,12 % H entsprechen.

Die Bildung dieses Körpers erfolgt offenbar nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO\text{-}O\text{-}C_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} CS = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ ||| \\ C \\ | \\ CO\text{-}S\text{-}C{<}\begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix} \end{matrix} + C_2H_5OH + H_2O.$$

Diese Bildungsgleichung deutet gleichzeitig auch an unsere Ansicht über die moleculare Structur dieser Substanz, wonach sie als Sulfoharnstoff der Methylacetylencarbonsäure: $CH_3-C\equiv C-COOH$ aufzufassen wäre. Gegen die Annahme, dass der Sauerstoff nicht mit den Wasserstoffen des Acetessigäthers, sondern mit denen des Sulfoharnstoff als Wasser ausgetreten sei, spricht die Zusammensetzung des Silbersalzes. Auch bieten die bis jetzt bekannten, substituirten Sulfoharnstoffe keine Analogie dafür. Bei der Einwirkung von Sulfoharnstoff auf Acetessigäther entsteht diese Substanz übrigens nur in geringer Menge. Wir haben am zweckmässigsten gefunden, gleiche Gewichtstheile Sulfoharnstoff und Acetessigäther allmählich auf 150° zu erhitzen, bis der Sulfoharnstoff gelöst wird. Man erhält so aus 40 Grm. Sulfoharnstoff und 40 Grm. Acetessigäther etwa 6 bis 7 Grm. der neuen Verbindung.

Sulfuvinursäure.

Mit diesem Namen wollen wir eine, in mancher Hinsicht interessante Verbindung bezeichnen, welche das Produkt einer, wie es scheint, zwischen Sulfoharnstoff und zweifach halogensubstituirten Säuren ziemlich allgemeinen Reaction ist.

Erwärmt man auf dem Wasserbade wässrige concentrirte Lösungen von Sulfoharnstoff und Bibrombrenztraubensäure, so findet eine lebhafte Einwirkung der beiden Substanzen auf einander statt. Es scheidet sich Schwefel ab, und aus der warm filtrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten die Bromwasserstoffverbindung der Sulfuvinursäure, deren Analysen zu der Formel: $C_4H_4N_2SO_2HBr$ führten.

Die Zusammensetzung dieses Salzes, sowie der Umstand, dass, wie die Wägung zeigte, nur die Hälfte des im Schwefelharnstoff angewendeten Schwefels bei der Reaction abge-

schieden wurde, belehrten uns sehr bald, dass hier ein Aequivalent der Bibrombrenztraubensäure auf zwei Aequivalente des Sulfoharnstoffs einwirkt, und zwar in zwei aufeinander folgenden Phasen. Es entsteht offenbar zunächst unter Abspaltung von Schwefel und Bildung von Bromwasserstoff eine Säure von der Zusammensetzung: $C_3H_2O_3$ nach der Gleichung: $C_3H_2Br_2O_3 + CSN_2H_4 = C_3H_2O_3 + CN_2H_2 + 2(BrH) + S$. In der zweiten Phase verbindet sich dann die Säure $C_3H_2O_3$ mit einem zweiten Molekül Sulfoharnstoff unter Austritt von Wasser: $C_3H_2O_3 + CSN_2H_4 = C_4H_4N_2SO_2 + H_2O$. — Werden in der That auf ein Aequivalent der Bibrombrenztraubensäure zwei Aequivalente Sulfoharnstoff angewendet, und sind die Substanzen rein, so ist die Ausbeute an Sulfuvinursäure nahezu die berechnete. Bei der Darstellung wird zweckmässig, nachdem die Haupteinwirkung stattgefunden hat, von abgeschiedenem Schwefel filtrirt und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation des bromwasserstoffsauren Salzes auf dem Wasserbade verdunstet. Es scheidet sich hierbei von Neuem etwas Schwefel ab, indem geringe Mengen der unzersetzten Bibromsäure und des Sulfoharnstoffs nachträglich aufeinander einwirken.

Durch Umkrystallisiren des bromwasserstoffsauren Salzes aus heisser wässriger Bromwasserstoffsäure wird zunächst das erstere rein dargestellt, und sodann durch genaue Neutralisation mit Alkali die in Wasser schwer lösliche Sulfuvinursäure abgeschieden. Sie fällt hierbei entweder als gelber krystallinischer Niederschlag oder in Form von amorphen Flocken aus, welche letztere allmählich beim Stehen, rascher beim Umrühren krystallinisch werden. Oefters aus heissem Wasser umkrystallisirt, kann sie ganz farblos erhalten werden. Aus wässrigen Lösungen scheidet sie sich beim Erkalten in schiefen rhombischen Tafeln oder Nadeln mit zwei Molekülen Krystallwasser aus, das nicht im Exsiccator über Schwefelsäure, sondern erst im Luftbade bei 110° entweicht.

0,9457 Grm. der Substanz, bei 110° getrocknet, verloren 0,1889 Grm. an Gewicht oder 19,94 %. Die Formel: $C_4H_4SN_2O_2 + 2H_2O$ verlangt einen Gewichtsverlust an Krystallwasser von 20,0 %.

0,2499 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,3047 Grm. CO_2 und 0,0626 Grm. H_2O oder 33,33 % C und 2,78 % H.

0,3107 Grm. gaben 0,3815 Grm. CO_2 und 0,0911 Grm. H_2O oder 33,48 % C und 3,25 % H.

0,2888 Grm. der Substanz gaben 51 Ccm. N-Gas bei 16° und 717 Mm. Bar. = 0,056275 Grm. N-Gas oder 19,48 %.

0,2278 Grm. gaben 0,3649 Grm. SO_4Ba oder 22,0 % S.

Versuch.			Berechnet.	
C	33,25 und 33,48 %		C_4	33,33 %
H	2,78 „ 3,25 „		H_4	2,78 „
N	19,48 %		N_2	19,44 „
S	22,00 „		S	22,22 „
			O_2	22,22 „

Wie schon erwähnt, ist die Sulfuvinursäure in kaltem Wasser schwer löslich, viel leichter in heissem, und wird am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. In Alkohol, auch in der Wärme ist sie nur wenig löslich. Minimale Mengen werden auch von Aether gelöst. In fixen Alkalien und Ammoniak löst sie sich leicht auf und bildet damit leicht lösliche, krystallinische Salze. Charakteristisch ist das Verhalten der Sulfuvinursäure gegen alkalische Kupferoxydlösungen, die schon in der Kälte unter Abscheidung von Kupferoxydul reducirt werden. Bei stärkeren Concentrationen und Erwärmen entsteht an den Wänden des Reagenzröhrchens ein metallischer Kupferspiegel. Charakteristisch ist ferner die tief violette Färbung, welche in der wässrigen Lösung der Sulfuvinursäure durch Zusatz von Eisenchloridlösung hervorgerufen wird. Den Entschwefelungsagentien gegenüber ist sie sehr beständig und wird, auch längere Zeit mit Quecksilberoxyd, Bleioxyd u. s. w. gekocht, nicht verändert. Erst durch längeres Kochen mit concentrirten Lösungen der Alkalien wird die Substanz zersetzt, und auf Zusatz von Säuren entweicht Schwefelwasserstoff.

Obgleich die Sulfuvinursäure gegen Mineralsäuren sich wie eine Base verhält und damit beständige, schön krystallisirende Salze bildet, so ist sie andererseits durch ihr Verhalten gegen Metalle hinreichend als eine Säure charakterisirt. Die Sulfuvinursäure ist einbasisch und ihre Salze nach der allge-

meinen Formel $C_4H_3MN_2SO_2$ zusammengesetzt. Wir haben folgende dargestellt und analysirt:

Das Calciumsalz, $(C_4H_3N_2SO_2)_2Ca$, wird erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in heisser wässriger Lösung der Säure und krystallisirt beim Erkalten des Filtrates in rhombischen Blättchen und Tafeln.

0,3274 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,1326 Grm. SO_4Ca oder 11,94 % Ca. Der obigen Formel entsprechen 12,27 % Ca.

Magnesiumsalz, $(C_4H_3N_2SO_2)_2Mg$, erhalten durch Auflösen von gebrannter Magnesia in heisser wässriger Lösung der Säure, krystallisirt wasserfrei in undeutlichen Blättchen und Schüppchen.

0,225 Grm. des Salzes gaben 0,0783 Grm. $P_2O_7Mg_2$ oder 7,57 % Mg, berechnet 7,74 % Mg.

Zinksalz, $(C_4H_3N_2SO_2)_2Zn$, scheidet sich aus als ein in Wasser sehr schwer löslicher, aus mikroskopischen, concentrisch gruppirten Nadeln bestehender Niederschlag, wenn heisse wässrige Lösungen von essigsaurem Zink und Sulfuvinursäure mit einander vermischt werden. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

0,5361 Grm. des Salzes gaben 0,1234 Grm. ZnO oder 18,46 % Zn und 0,251 Grm. der Substanz gaben 36,2 Ccm. N bei 15,5° und 714 Mm. Bar. = 0,03967 Grm. N oder 15,80 %. Die obige Formel verlangt 18,5 % Zn und 15,95 % N.

Das oben erwähnte bromwasserstoffsaure Salz, $C_4H_4N_2SO_2BrH$, krystallisirt wasserfrei. Wiederholt aus wenig verdünnter Bromwasserstoffsäure umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, lieferte es uns bei der Analyse folgende Zahlen:

0,233 Grm. der Substanz gaben 0,1796 Grm. CO_2 und 0,0686 Grm. H_2O oder 21,02 % C und 2,41 % H.

0,2616 Grm. Substanz gaben 29 Ccm. N bei 15° und 718 Mm. Bar. oder 12,27 % N.

0,2282 Grm. der Substanz gaben 0,1896 Grm. AgBr oder 35,35 % Br.

0,2416 Grm. der Substanz gaben 0,2527 Grm. SO_4Br oder 14,36 % S.

Der Formel $C_4H_4N_2SO_2BrH$ entsprechen 21,33 % C, 2,22 % H, 12,44 % N, 35,55 % Br und 14,36 % S.

Das salzsaure Salz, durch Auflösen der Sulfuvinursäure in verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gewonnen, krystallisirt ebenfalls wasserfrei.

0,2856 Grm. der über SO_4H_2 getrockneten Substanz gaben 0,2268 Grm. AgCl oder 19,64 % Cl. Die Formel $C_4H_4N_2SO_2$ verlangt 19,66 % Cl.

Das salpetersaure Salz, $C_4H_4N_2SO_2 . NO_3H + H_2O$, krystallisirt in langen weissen Nadeln und ist im Wasser weniger als die beiden vorhergehenden löslich. Das Krystallwasser entweicht erst im Luftbade bei 100°; dabei färbt sich das Salz roth und erleidet theilweise Zersetzung.

0,2299 Grm. der über SO_4H_2 getrockneten Substanz gaben 0,181 Grm. CO_2 und 0,071 Grm. H_2O oder 21,03 % C und 3,42 % H. Berechnet für $C_4H_4N_2SO_2NO_3H + H_2O$ 21,3 % C und 3,11 % H.

Die Sulfuvinursäure hat die Zusammensetzung der bis jetzt unbekannten Sulfbarbitursäure. Abgesehen von ihrem ganzen Verhalten ergiebt schon ihre Entstehung aus der Bibrombrenztraubensäure, dass sie mit der Sulfbarbitursäure nur isomer sein kann. Berücksichtigt man den Verlauf der Reaction, sowie den Umstand, dass die Sulfuvinursäure sich nicht entschwefeln lässt, so ergiebt sich für die Säure folgende, wahrscheinlichste Strukturformel:

$$\begin{array}{l} CH \\ | \\ CO \\ | \\ CO - S - C \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH \end{array}. \end{array}$$

Man kann hier die zwei, früher mit Br_2 verbundenen Affinitäten des Kohlenstoffs entweder als ungesättigt, oder dieses Kohlenstoffatom als zweiwerthig, oder auch als mit dem Schwefelatom — das in diesem Falle vierwerthig wäre — gebunden ansehen. Wir haben die freie Säure CH—CO—COOH darzustellen versucht und zu dem Zwecke 10 Grm. der Sulfuvinursäure mit dem 5 fachen Gewichte 30 proc. Kalilösung eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, wobei viel Schwefelwasserstoff entwich, auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Aether extrahirt.

In den Aether ging eine saure Flüssigkeit über, welche nach Abdestilliren des Aethers als ein Syrup hinterblieb,

der nicht krystallisiren wollte, sich an der Luft stark bräunte und aus welchem immer von Neuem braune, humusartige Flocken sich abschieden. Aus diesem syrupigen Rückstande irgend ein krystallisirbares Salz darzustellen, ist uns nicht gelungen.

Um die Richtigkeit unserer Ansicht über die Bildung und die Strukturformel der Sulfuvinursäure zu prüfen, haben wir auch das Verhalten der Bibrombernsteinsäure gegen Sulfoharnstoff in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Wir erwarteten, dass hierbei das Sulfureïd der Fumar- oder Maleïnsäure entstehen werde. Der Versuch zeigte, dass unsere Voraussetzung richtig war, nur bleibt die Reaction auf halbem Wege stehen. Erhitzt man die wässrige Lösung von Sulfoharnstoff und Dibrombernsteinsäure zum Sieden, so wird ebenfalls Schwefel abgeschieden. Gleichzeitig scheidet sich aber in undeutlichen, gelblichen Krystallblättchen ein Körper aus, dessen genauere Untersuchung ergab, dass der Fumarsäure war. Die Reaction zwischen Dibrombernsteinsäure und Sulfoharnstoff verläuft ganz glatt im Sinne folgender Gleichung:

$$C_2H_2Br_2{<}^{CO_2H}_{CO_2H} + {}^{NH_2}_{NH_2}{>}CS = C_2H_2{<}^{CO_2H}_{CO_2H} + CN_2H_2 + 2\,(HBr) + S.$$

Die so erhaltene Säure, welche alle Eigenschaften der Fumarsäure hatte, wurde nur einmal aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt und sodann analysirt.

0,2781 Grm. der Substanz gaben 0,4209 Grm. CO_2 und 0,0932 Grm. H_2O oder 41,27 % C und 3,72 % H. Die Formel $C_4H_4O_4$ verlangt 41,38 % C und 3,44 % H.

Diese Zusammensetzung wurde noch durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt. Maleïnsäure entsteht hierbei nicht.

Hier, so wie bei der Zersetzung mit Bibrombrenztraubensäure zerfällt nach obiger Gleichung der Sulfoharnstoff in Cyanamid, Wasserstoff und Schwefel. Wir brauchen wohl kaum zu erwähnen, dass in den Laugen unverändertes Cyanamid nicht mehr aufzufinden war, da wie zu erwarten, durch längeres Kochen in stark saurer Lösung Cyanamid unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt.

Zum Schluss unserer Mittheilung wollen wir noch eine

Bemerkung bezüglich der molecularen Struktur unserer Verbindungen, sowie des Sulfoharnstoffs selbst hinzufügen.

Bekanntlich lässt sich Sulfoharnstoff, sowie die substituirten Sulfoharnstoffe mit Alkoholradikalen und auch der Acetylsulfoharnstoff durch Metalloxyde, Jod u. s. w. leicht entschwefeln. Alle diese Entschweflungsagentien sind den beiden hier beschriebenenen Körpern, ähnlich wie dem Sulfhydantoïn von Maly, gegenüber, unwirksam. Die Widerstandsfähigkeit des Sulfhydantoïns gegen Entschweflungsmittel war auch eine von den Ursachen, welche Liebermann[1]) bewogen die Formel dieses Körpers nicht als: $CS<{NH-CH_2 \atop NH-CO}$ sondern als: $C{\diagup NH \atop {-S-CH_2-CO \atop \diagdown NH}}$ aufzufassen. Die Richtigkeit der letzteren Formel wurde dann von Andreasch, nach dessen Beobachtung durch einfaches Eindampfen eines wässrigen Gemisches von Cyanamid und Thioglykolsäure Sulfhydantoïn entsteht, bestätigt. Der Prozess verläuft hier nach der Gleichung: $C{\equiv N \atop \diagdown NH_2} + HS-CH_2-CO_2H = C{-S-CH_2-CO_2H \atop {=NH \atop \diagdown NH_2}}$

Da das Sulfhydantoïn demnach kein entsprechendes Analogon des wahren Hydantoïns: $CO<{NH-CH_2 \atop NH-CO}$ ist — ob das bekannte Hydantoïn die Zusammensetzung: $CO<{NH-CH_2 \atop NH-CO}$ hat, lassen wir vorläufig dahingestellt — so wäre es vielleicht zweckmässiger, den Körper von Maly als Isosulfhydantoïn zu bezeichnen. Uebereinstimmend mit der Auffassung Liebermann's haben auch wir in den Strukturformeln unserer neuen Verbindungen nur das andeuten wollen, dass der Schwefel nicht mit seinen beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist. Auf Grund bisheriger Erfahrungen halten wir die Anschauung für richtig, dass in allen den substituirten Sulfoharnstoffen, die sich leicht entschwefeln lassen, die Atomgruppe C=S anzunehmen ist. Consequenterweise be-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **207**, 132.

trachten wir auch den Sulfoharnstoff als nach der Formel:
$\begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>\!C{=}S$ zusammengesetzt, entgegen Rathke[1]), welcher die

$$\begin{matrix} NH \\ \| \\ C{-}SH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$$

unsymmetrische Formel C—SH für wahrscheinlicher hält.

Die Leichtigkeit, mit welcher aus dem Sulfoharnstoff substituirte Sulfureïde entstehen, die sich nicht entschwefeln lassen, beweist eben nur, dass das Schwefelatom im Molekül des Sulfoharnstoffs sehr leicht verschiebbar ist.

Ob die Atomverschiebung bei der Bildung des Körpers aus Acetessigäther oder Sulfuvinursäure in der Art wie wir so eben angegeben, oder vielleicht nach dem Schema:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ \vdots \\ C \\ | \\ CO{-}NH{-}C\begin{matrix} {\diagup}SH \\ {=}NH \end{matrix} \end{matrix} \quad \text{resp.} \quad \begin{matrix} CH \\ | \\ CO \\ | \\ CO{-}NH{-}C\begin{matrix} {\diagup}SH \\ {=}NH \end{matrix} \end{matrix}$$

erfolgt, lässt sich auf Grund unserer bisherigen Kenntnisse nicht entscheiden.

Bern, im December 1881.

Ueber eine neue Bildungsweise des Resocyanins;

von

Wilhelm Schmid.

Gelegentlich der Fortsetzung der Untersuchungen über die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen[2]) habe ich auch Acetessigäther und Chlorzink auf Resorcin in der Wärme einwirken lassen.

---

1) Ber. Berl. chem. Ges. 14, 1779 (1881).

2) Dies. Journ. [2] 23, 546.



Erhitzt man einen Gewichtstheil Acetessigäther, einen Gewichtstheil Resorcin und zwei Gewichtstheile Chlorzink in einem Kolben auf dem Sandbade, so geräth das Gemisch bei 145°—150° in lebhaftes Schäumen. Nach 15—20minutenlangem Erhitzen auf 150° ist die Reaction bei Anwendung von 20 Grm. Resorcin vollendet, das Schäumen hört vollständig auf. Die Schmelze wird am besten in ziemlich viel heisses Wasser gegossen, dasselbe zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Aus dem Filtrate erhält man beim Erkalten eine reichliche Krystallisation in Form gelber, in kaltem Wasser schwer löslicher Nadeln. Dieselben werden abfiltrirt, ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. So dargestellt erscheint die Substanz in langen, blassgelben Nadeln, welche von Alkalien farblos aufgelöst werden. Die alkalischen Lösungen fluoresciren bei geeigneter Verdünnung schön blau. Die lufttrockne Substanz enthält Krystallwasser, welches sie schon über Schwefelsäure vollständig verliert. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

1,8760 Grm. der lufttrocknen Substanz verloren im Exsiccator 0,1690 Grm. H_2O oder 9,01 %.

0,2903 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0,7304 Grm. CO_2 und 0,1296 Grm. H_2O oder 68,62 % C und 4,96 % H.

Der Schmelzpunkt der krystallwasserfreien Substanz lag bei 185° (uncorrigirt).

Die Zahlen der Analyse, die blaue Fluorescenz der alkalischen Lösung und die Uebereinstimmung des Schmelzpunktes lassen keinen Zweifel übrig, dass die von mir auf obige Weise dargestellte Verbindung identisch ist mit dem kürzlich von Wittenberg[1]) aus Resorcin, Chlorzink und Citronensäure erhaltenen Resocyanin. Das Resocyanin, $C_{21}H_{18}O_6$, enthält:

		Gefunden.
C	68,85 pCt.	68,62
H	4,91 „	4,96

Die Krystallwasserbestimmung zeigt, dass das luft-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 125.

trockne Resocyanin zwei Moleküle Wasser enthält. Nach der Formel $C_{21}H_{18}O_6 + 2H_2O$ wird ein Gewichtsverlust von 8,94 % berechnet; gefunden 9,01 %.

Ich habe ferner durch Zusatz von Brom zu dem in Eisessig gelösten Resocyanin das Hexabromid von Wittenberg erhalten. Mein Produkt krystallisirte ebenfalls in glänzenden, schwach rosa gefärbten Blättchen, und die Brombestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2828 Grm. der Substanz lieferten 0,3800 Grm. AgBr oder 57,17 % Br. Die Formel $C_{21}H_{12}Br_6O_6$ verlangt 57,14 % Br.

Die Ausbeute an Resocyanin aus Resorcin und Acetessigäther ist viel bedeutender als wie aus Resorcin und Citronensäure; auch krystallisirt das Produkt schon nach einmaligem Umkrystallisiren ziemlich rein aus. Als Nebenprodukte bei dieser Reaction habe ich Alkohol, Essigäther, Essigsäure und Kohlensäure nachweisen können. Noch glatter übrigens, als wie mit Chlorzink, erfolgt die Bildung des Resocyanins aus Resorcin und Acetessigäther bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure, und können auf die letztere Weise aus Pyrogallol, Orcin, Naphtol u. s. w. offenbar dem Resocyanin entsprechende, schön krystallisirende Verbindungen erhalten werden, deren Untersuchung im hiesigen Laboratorium im Gange ist.

Bern, Nencki's Laboratorium, im December 1881.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

II. Ueber die Bromopurpureochromsalze.

Schon in meiner ersten Arbeit über Chromammoniakverbindungen habe ich erwähnt[1]), dass Chloropurpureochrom-

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 126.

chlorid mit Silberoxyd und Wasser Roseochromhydrat liefert, und dass letzteres, mit conc. Bromwasserstoffsäure versetzt, Roseochrombromid abscheidet, welches beim Kochen mit der überstehenden Flüssigkeit in Bromopurpureochrombromid übergeht. Zur Darstellung des Roseobromids verfährt man genau wie von Christensen[1]) angegeben, jedoch ist es hier nicht nöthig, das Salz in fester Form darzustellen; es genügt, das Hydrat mit verdünnter Bromwasserstoffsäure schwach zu übersättigen, von wenig abgeschiedenem Bromsilber abzufiltriren, das Filtrat bis zu einem geringen Volumen freiwillig verdunsten zu lassen, die conc. Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volum conc. Bromwasserstoffsäure zu erhitzen und jetzt das Ganze heftig kochen zu lassen unter fleissigem Umrühren, weil das sich abscheidende Purpureosalz ein starkes Stossen veranlasst. Hierbei scheidet sich fast alles Chrom als violettrothes Krystallpulver von Bromobromid ab, welches mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und schliesslich mit Weingeist säurefrei zu waschen ist. Das lufttrockne Salz ist sogleich fast vollständig rein; übrigens lässt es sich reinigen durch Auflösen auf dem Filter in kaltem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, welche die Auflösung erheblich befördert, und Einfliessenlassen der Filtrate in verdünnte Bromwasserstoffsäure, wobei das Salz sich wieder vollständig ausscheidet. Aus 5 Grm. Chloropurpureochlorid werden so ohne Schwierigkeit 6,8 Grm. Bromobromid erhalten (Rechn. 7,7). Andere Weisen zur Darstellung des Salzes sind: 2. Trocknen des reinen Roseobromids bei 100°; indem dieses Salz sein Krystallwasser verliert, geht es gleichzeitig in die berechnete Menge Bromopurpureobromid über; reibt man es dann mit Wasser an, bringt es auf das Filter, löst es unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure in kaltem Wasser auf und lässt das Filtrat in halbverdünnte Salpetersäure (Säure von 1,393 spec. Gew., mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt) einfliessen, so scheidet sich das Bromonitrat ab, und zwar so vollständig, dass die überstehende Flüssigkeit fast

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 27 und 34.

absolut farblos erscheint. Das unten analysirte Bromochromat wurde aus so dargestelltem Bromonitrat erhalten. — 3. Die schöne und einfache Weise, in welcher Christensen[1]) meine Darstellungsweise des Chloropurpureochromchlorids abgeändert hat, habe ich versucht auch zur Darstellung des Bromobromids anzuwenden. Allerdings lässt sich die Verbindung so erhalten, jedoch nur mit erheblichem Aufwand von Bromwasserstoffsäure und Bromammonium; dagegen führte dieser Versuch mich zur Entdeckung von vier Bromiden, welche vier neuen Reihen Chromammoniakverbindungen angehören, über welche später berichtet werden soll, und diese vier Bromide liefern alle beim Erwärmen mit conc. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade reines Bromopurpureobromid.

Das Bromobromid der Chromreihe bildet ein violettrothes Krystallpulver, sehr nahe von der Farbe des Chloropurpureokobaltchlorids und aus, auch unter dem Mikroskop, sehr kleinen Oktaëdern bestehend. Es ist in Wasser viel schwieriger löslich, als das Chloropurpureochromchlorid, jedoch leichter als das Bromopurpureokobaltbromid. Die kalt gesättigte wässrige Lösung ist violettroth und zwar mehr violett als die des Chloropurpureochromchlorids, weniger als die des Chloropurpureokobaltchlorids. Sie wird beim Kochen oder beim Stehen an dem Lichte leichter zersetzt als das Chlorochlorid. Beim Erwärmen der schwach angesäuerten Lösung, jedoch nicht bis zum Kochen, und freiwilligem Erkalten geht das Salz sehr leicht in Roseobromid über, was hier sehr leicht an der Farbenänderung und den bekannten Reactionen (Magnesiumsulfat und dann Platinchlorid — Ferridcyankalium) erkannt wird. Die Umbildung geschieht so schnell, dass das Salz sich nicht umkrystallisiren lässt. Uebergiesst man es auf dem Filter mit warmem, mit Bromwasserstoffsäure angesäuertem Wasser, so ist das Filtrat rothgelb, scheidet beim Erkalten nichts ab und enthält kaum Spuren von Bromobromid, sondern nur Roseobromid. In Weingeist, Bromammonium- oder Bromkaliumlösung ist das Salz unlöslich, so auch in verdünnter Bromwasserstoffsäure,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 54.

und zwar scheidet schon $^1/_3$ Vol. von letzterem (1 : 2) das Salz so vollständig aus der gesättigten wässrigen Lösung ab, dass die oben stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Während das Chlorochlorid beim Erwärmen mit Ammoniak nur spurenweise verändert wird und sich sogar unverändert aus Ammoniak umkrystallisiren lässt, liefert das Bromobromid bei einigem Kochen mit verdünntem Ammoniak, ähnlich wie das Chloropurpureokobaltchlorid, eine violette Flüssigkeit, welche, beim Uebersättigen mit conc. Bromwasserstoffsäure unter Erkalten, Roseobromid abscheidet. Beim Kochen mit Natron wird das Bromobromid vollständig zersetzt unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von grünem Chromoxydhydrat. Beim Stehen oder kurzem Erwärmen mit unterchlorigsaurem Natron entwickelt das Salz Stickstoff, während das Chrom als Chromsäure in Lösung geht. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° nur Spuren hygroskopischen Wassers.

0,4719 Grm. (bei 100° getr.) lieferten beim vorsichtigen Glühen an der Luft 0,096 Grm. Cr_2O_3.

0,5130 Grm. (desgl.) ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,7662 Grm. AgBr (= 63,66 Proc. Br), welche in 0,5862 Grm. AgCl (= 63,70 Proc. Br) verwandelt wurden.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	105	13,91	13,96
6 Br	480	63,58	63,68

Die frisch und kalt bereitete, gesättigte wässrige Lösung zeigt gegen verschiedene Reagentien Folgendes:

$^1/_2$ Vol. verdünnte Salzsäure (1 Vol. Säure von 1,19 spec. Gew. + 2 Vol. Wasser) fällt sogleich und vollständig einen violettrothen, krystallinischen Niederschlag vom Bromochlorid. Kleine mikroskopische Oktaëder, häufig an den Spitzen zusammengewachsen.

$^1/_4$ normale Jodkaliumlösung fällt sofort violettrothen, krystallinischen Niederschlag, dem schnell gefällten Chloropurpureokobaltchlorid sehr ähnlich; unter dem Mikroskop zeigt er die kurz prismatischen Formen des Chloropurpureochromchlorids.

1 Vol. verdünnte Salpetersäure (aus 1 Vol. Säure von 1,39 spec. Gew. und 3 Vol. Wasser) scheidet sofort und

fast ganz vollständig rothviolettes, krystallisches Bromonitrat von sehr schöner Farbe, etwas röther als das Bromochlorid aus. Unter dem Mikroskop dem Chloronitrat[1]) ganz ähnlich.

Conc. Fluorsiliciumwasserstoffsäure fällt nicht beim Schütteln oder Stehenlassen; Fluorsiliciumzink dagegen nach kurzem Stehen recht vollständig auf dieselbe Weise wie das Bromochlorid gefällt wird (S. 89).

Wasserstoffplatinchlorid fällt sogleich einen chamois gefärbten Niederschlag von kreuzförmig zusammengewachsenen, farrenkrautähnlichen Aggregaten.

Natriumplatinbromid giebt sofort einen dunkelorangerothen krystallinischen Niederschlag, dessen Formen unter dem Mikroskop denen des Chloropurpureochromplatinchlorids[2]) ganz ähnlich sehen.

Natriumquecksilberchlorid: rosenrothe mikroskopische Aggregate sehr dünner Nadeln.

Natriumquecksilberbromid: dicker lilarosenrother Niederschag halbcentimeterlanger, spitzer Nadeln.

Kaliumquecksilberjodid ($^1/_4$ normales $KJ.HgJ_2$): nach einigem Stehen chamois gefärbte centimeterlange Nadeln.

Kaliumchromat beim Schütteln bald ziegelbraunen, körnigen Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus kleinen rhombischen Tafeln bestehend zeigt, von welchen oftmals je zwei parallel den Diagonalen zusammengewachsen sind.

Einige andere Reactionen, welche sicherlich als charakteristisch für die Bromopurpureochromverbindungen im Allgemeinen bezeichnet werden müssen, welche aber nicht in einer so verdünnten Lösung, als der des Bromids, eintreten, sollen bei dem Chlorid erwähnt werden.

Gegen Silberoxyd und Wasser verhält das Bromobromid sich wie das Chlorochlorid; jedoch liefert es sofort Roseohydrat, und es gelang mir nicht eine Lösung zu erhalten, von welcher angenommen werden konnte, dass sie Bromopur-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 134.
[2]) Das. S. 129.



pureochromhydrat enthalte. Selbst mit Silbercarbonat und Wasser wird nicht Bromopurpureocarbonat, sondern eine, geringe Mengen Silber haltende Lösung von Roseocarbonat erhalten. Nach Schütteln mit Chlorsilber und Wasser wird dagegen ein Filtrat erhalten, das nur Bromopurpureochlorid enthält. Denn es wird durch verdünnte Salpetersäure als Bromonitrat vollständig gefällt (die zweite Analyse letzteren Salzes, S. 90, ist mit so dargestelltem Salze ausgeführt), und das Filtrat hiervon ist bromfrei. Durch dieses Verhalten sowie durch die Zusammensetzung der unten beschriebenen, durch Doppelzersetzung gebildeten Salze und durch das Verhalten des Bromonitrats gegen Silbernitrat hat man volle Sicherheit für den Purpureocharakter dieser Verbindungen.

Bromopurpureochromplatinbromid, $Br_2 . [Cr_2, 10NH_3] . 2PtBr_6$.

Wurde aus der kalt und frisch bereiteten Bromonitratlösung mittelst überschüssigen Natriumplatinbromids dargestellt. Wasserfrei. In Wasser sehr wenig löslich. Wiederholt mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure geschüttelt, zersetzt es sich leicht, indem alles Platin in Lösung geht, während Bromopurpureochrombromid zurückbleibt.

0,5105 Grm. (bei 100° getrocknet, wo das lufttrockne Salz nur Spuren Wasser verliert) lieferten beim vorsichtigen Glühen an der Luft 0,1570 Grm. Cr_2O_3 + Pt, welche nach Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,1138 Grm. Pt zurückliessen.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Pt	396	22,21	22,31
2 Cr	105	5,86	5,81

Bromopurpureochromchlorid, $Br_2 . [Cr_2, 10NH_3] . Cl_4$.

Wird leicht, und zwar in berechneter Menge erhalten beim Auflösen des Bromids auf dem Filter in mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuertem, kaltem Wasser und beim Einfliessenlassen des Filtrats in kalte, sehr überschüssige, halbverdünnte Salzsäure. Violettrother Niederschlag, aus mikroskopischen Oktaëdern, mit halbverdünnter

Salzsäure und schliesslich säurefrei mit Weingeist zu waschen. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° nur Spuren hygroskopischen Wassers. In Wasser leichter löslich als das Bromid zeigt es verschiedene Reactionen, welche beim Bromid nicht oder nicht auf solche Weise eintreten.

Conc. Fluorsiliciumwasserstoffsäure erzeugt erst nach einigem Stehen einen prachtvoll glänzenden, violettrothen, jedoch keineswegs vollständigen Niederschlag des Bromosiliciumfluorids. Gewöhnlich zeigen die Tafeln unter dem Mikroskop $\bar{P}\infty . \infty\breve{P}\infty . \infty\bar{P}\infty . oP$, wo $\bar{P}\infty : P\infty = 106^0$, das Salz ist somit mit der analogen Chloroverbindung vollständig isomorph.[1] Wird die Bromochloridlösung zu einer starken wässrigen Lösung von Fluorsiliciumzink gefügt, so entsteht fast augenblicklich eine fast vollständige Fällung desselben Salzes, jedoch in so ungemein dünnen Blättchen, dass die Krystalle selbst bei 500maliger Vergrösserung kaum sichtbar sind; sie scheinen indessen keine Rhomben zu bilden.

Unterschwefelsaures Natron liefert nach kurzem Stehen prächtig glänzende millimeterlange, rothe Nadeln, genau von derselben Gestalt wie die des Chlorodithionats.[2]

Dichromsaures Kali giebt nach längerem Stehen ziemlich spärliche, breite Aggregate orangerother Nadeln.

Wasserstoffplatinchlorid: sofort einen sicherlich vollständigen pomeranzenrothen Niederschlag, wesentlich von derselben Form wie das Chloropurpureochromplatinchlorid[3]), jedoch weniger regelmässig ausgebildet.

Kaliumquecksilberjodid: sofort einen reichlichen chamois gefärbten Niederschlag von Nadeln, nicht von $Cl_2 . [Cr_2 . 10NH_3) . (HgJ_3)_4$ zu unterscheiden[4]). Wird zuerst Jodkalium zugesetzt, so entsteht erst viel später ein spärlicher Niederschlag, welcher zwar hauptsächlich aus Bromopurpureochromjodid besteht, jedoch auch[5]) glänzende, unregel-

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 20, 130.
[2]) Das. S. 138.
[3]) Dies. Journ. [2] 20, 129.
[4]) Das. S. 133.
[5]) Das. S. 134.

mässig ausgebildete, rhombische Tafeln von sehr nahe 84° enthält.

Pikrinsaures Natron: reichlich röthlichgelbe Fällung von besen- und garbenförmig vereinigten Nadeln.

Ausser durch diese ausserordentlichen Analogien mit der Chloroverbindung und durch seine Darstellungsweise charakterisirt das Bromopurpureochlorid sich als solches dadurch, das die kalt und frisch bereitete Lösung mit nicht hinreichendem Silbernitrat bromfreies Chlorsilber liefert, und nach Fällung mit Ueberschuss von Silbernitrat ein, gewöhnlich ein wenig opalisirendes Filtrat giebt, das beim Kochen nach Zusatz eines Tropfen verdünnter Salpetersäure einen Niederschlag von chlorfreiem Bromsilber liefert.

0,3089 Grm. (bei 100° getr. Bromochlorid) lieferten 0,0823 Grm. Cr_2O_3.

		Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	105	18,20		18,28

Bromopurpureochromnitrat, $Br_2.[Cr_2, 10NH_3].4NO_3$.

Wird leicht auf dieselbe Weise wie das Chlorid, nur mit Anwendung von halbverdünnter Salpetersäure erhalten. Sehr schön violettrother Niederschlag aus mikroskopischen Oktaëdern bestehend. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren Wasser bei 100°. Es löst sich leichter in Wasser als das Bromid, etwas schwieriger als das Chlorid, giebt jedoch alle dieselben Reactionen wie letzteres. Aus der gesättigten kaltwässrigen Lösung fällt halbverdünnte Salzsäure Bromochlorid, halbverdünnte Bromwasserstoffsäure Bromobromid. Beide Fällungen sind fast ganz vollständig. Mit der kalt bereiteten Lösung erzeugt Silbernitrat sogleich nur eine Opalisirung, aber beim Stehen und besonders beim Kochen nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Salpetersäure scheidet sich alles Brom als Bromsilber ab.

0,4405 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,2425 Grm. AgBr.

0,4656 Grm. (desgl.; dargestellt beim Schütteln des Bromids mit Chlorsilber und Einfliessenlassen des Filtrats in halbverdünnte Salpetersäure) gaben 0,2561 Grm. AgBr (= 23,41 Proc. Br), welche in 0,1962 Grm. AgCl (= 23,47 Proc. Br) übergeführt wurden.

	Rechnung.		Gefunden.	
2 Br	160	23,43	23,44	23,44

Bromopurpureochromchromat, $Br_2.[Cr_2,10NH_3].2CrO_4$.

Wird am besten erhalten beim Fällen der kalt gesättigten Lösung des Nitrats mit normalem Kaliumchromat (vrgl. S. 85). Der ziegelbraune, körnige Niederschlag (vergl. S. 87) kommt beim Umrühren schnell hervor, er ist am besten beim künstlichen Licht darzustellen, sogleich abzufiltriren und mit kaltem Wasser zu waschen. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren bei 100°. Beim Erhitzen giebt es Feuererscheinung, bei hinreichender Vorsicht veranlasst diese jedoch keinen Verlust bei der Chrombestimmung. Das Salz ist mit dem von Christensen[1]) dargestellten Roseochrombromidchromat isomer, charakterisirt sich aber als Bromopurpureosalz dadurch, dass es bei wiederholtem Schütteln mit kalter halbverdünnter Salzsäure leicht in Bromopurpureochlorid übergeht, während alle Chromsäure in Lösung geht.

0,4428 Grm. (bei 100°) gaben 0,2480 Grm. AgBr.
0,3012 Grm. (desgl.) lieferten 0,1378 Grm. Cr_2O_3.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Br	160	23,95	23,83
4 Cr	210	31,44	31,40

III. Ueber die Jodopurpureochromsalze.

Kocht man Roseochromjodid stark und anhaltend mit conc. Jodwasserstoffsäure, so verwandelt es sich in ein violettes, in der Säure unlösliches Krystallpulver, welches schon Christensen[2]) für Jodopurpureojodid ansah, und das in der That diese Verbindung darstellt. Leichter erhält man das Salz, obwohl gewöhnlich mit einem Gehalt von 0,25 bis 0,5 Proc. Chlor, beim Erwärmen der später zu erwähnenden

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 46.
[2]) Dies. Journ. [2] 23, 38.



chlorhaltigen Rhodochromjodide mit conc. Jodwasserstoffsäure, und zwar schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Die einfachste und sicherste Weise, die Verbindung darzustellen ist indessen, das reine Roseochromjodid auf 110° zu erhitzen. Indem es sein Krystallwasser verliert, geht es in die berechnete Menge Jodopurpureojodid über, welches wegen seiner grossen Schwerlöslichkeit zur Darstellung anderer Jodpurpureosalze zweckmässig in Jodochlorid übergeführt wird. Dies geschieht sehr leicht beim Anreiben des Salzes mit überschüssiger halbverdünnter Salzsäure, Filtriren, Auswaschen mit halbverdünnter Salzsäure, bis das Filtrat jodfrei ist, und dann mit Weingeist, bis es neutral reagirt. Das so erhaltene luftgetrocknete Jodochlorid ist allerdings nicht absolut rein, indem es noch Spuren von Jod statt des Chlors enthält, aber hinreichend rein zur Darstellung anderer Jodopurpureosalze. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser mit blauvioletter bis carmoisinrother Farbe, geht aber in der Lösung schon nach kurzem Stehen in Roseosalz über. Löst man dagegen das Salz auf dem Filter in kaltem Wasser bei künstlichem Licht auf und lässt die Lösung unmittelbar in die, in grossem Ueberschuss anzuwendenden, Fällungsmittel einfliessen, so erhält man andere Jodopurpureosalze, allerdings nur, wenn diese in der Flüssigkeit, in welcher sie sich bilden, so schwer löslich sind, dass sie sogleich abgeschieden werden, sonst gehen sie in Roseosalze über. Bei Anwendung von verdünnter Jodwasserstoffsäure erhält man so das reine Jodojodid; mit einem Gemisch von 2 Vol. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und 1 Vol. Wasser das reine Jodochlorid; mit halbverdünnter Salpetersäure das reine Jodonitrat. Alle diese Fällungen sind fast absolut vollständig. Die Niederschläge sind zuerst mit dem Fällungsmittel, dann mit Weingeist zu waschen, am besten bei künstlichem Lichte. Die lufttrocknen Salze sind sämmtlich wasserfrei und verlieren neben Vitriolöl oder bei 100° nur Spuren hygroskopischen Wassers. Sie erscheinen sämmtlich unter dem Mikroskop als sehr kleine, gewöhnlich mit einander verwachsene Oktaëder.

Jodopurpureochromjodid, $J_2 . [Cr_2, 10NH_3] . J_4$, bildet ein blauviolettes Krystallpulver, jedoch nicht so blauviolett wie Bromopurpureokobaltchlorid. Es löst sich sehr schwierig in Wasser, nicht in Weingeist oder in verdünnter Jodwasserstoff- oder Jodkaliumlösung.

0,3743 Grm. (bei 100° getr.) gaben beim Glühen an der Luft 0,0557 Grm. Cr_2O_3.

0,4171 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,5677 Grm. AgJ (= 73,56 Proc. J), welche in 0,3461 Grm. AgCl (= 73,42 Proc. Jod) verwandelt wurden.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	105	10,12	10,21
6 J	762	73,48 -	73,49

Jodopurpureochromchlorid, $J_2 . [Cr_2, 10NH_3] . Cl_4$. Dem Jodid ganz ähnlich, nur mehr rothviolett. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Ausser durch die oben erwähnten Fällungsmittel liefert die kalt und frisch bereitete Lösung mit:

Fluorsiliciumzink einen glänzend krystallinischen violettrothen Niederschlag von unregelmässigen, sehr kleinen Krystallen, welche unter dem Mikroskop nicht besonders, sondern doch etwas dem Chloropurpureochromsiliciumfluorid ähnlich sehen;

halbverdünnte Bromwasserstoffsäure eine fast vollständige Fällung von blauvioletten, sehr kleinen Octaëdern, zweifellos das Jodobromid;

Wasserstoffplatinchlorid eine sicherlich vollständige Fällung von gelbbraunem krystallinischen Jodopurpureochromplatinchlorid, das unter dem Mikroskop den übrigen Platindoppelsalzen dieser Reihen sehr ähnlich ist, jedoch mehr unregelmässig erscheint.

Die Analyse des Jodochlorids ergab Folgendes:

0,2107 Grm. (bei 100°) lieferten beim Glühen an der Luft 0,0480 Grm. Cr_2O_3.

0,4793 Grm. (desgl.) gaben 0,7447 Grm. Ag(J, Cl) und 0,6162 Grm. AgCl.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	105	15,65	15,64
2 J	254	37,85	37,55
4 Cl	142	21,16	21,20

Jodopurpureochromnitrat, $J_2.[Cr_2, 10NH_3].4NO_3$. Sehr schön violettrothes Krystallpulver, röther als das Chlorid und im Wasser viel schwieriger löslich.

0,3108 Grm. (neben Vitriolöl getr.) lieferten 0,1852 Grm. AgJ.

	Rechnung.		Gefunden.
2 J	254	32,69	32,30

Jodopurpureochromplatinchlorid,
$J_2.[Cr_2, 10NH_3].2PtCl_6$.
Nur aus der ganz reinen und ganz frisch bereiteten Jodochloridlösung. Hat letztere auch nur ganz kurze Zeit gestanden, so zeigt das Salz dieselben verästelten Formen wie das Chloropurpureochrom- und Chloropurpureokobaltplatinchlorid, wenn sie aus Roseosalz enthaltenden Lösungen gefällt wurden[1]), und die obenstehende Flüssigkeit ist dann auch merklich braun durch Platinjodiddoppelsalz. Das Salz muss sofort abfiltrirt und schnell mit kaltem Wasser gewaschen werden.

0,4031 Grm. (neben Vitriolöl getr.) lieferten beim vorsichtigen Glühen an der Luft 0,1651 Grm. Cr_2O_3 + Pt und beim Schmelzen dieses Rückstandes mit Soda und wenig Salpeter 0,1183 Grm. Pt.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Pt	396	29,31	29,35
2 Cr	105	7,77	7,97

Aus Obigem erhellt, dass sich in der Chromreihe eine ausgeprägte Gruppe von Jodopurpureosalzen findet. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass solche in der Kobaltreihe kaum existenzfähig sind. Auf allen Wegen, wo man dieselbe erwarten sollte, tritt Zersetzung ein. Roseokobaltjodid wird beim Kochen mit conc. Jodwasserstoffsäure allmählich zersetzt unter Freiwerden von Jod, was in Folge des Verhaltens der Purpureokobaltsalze gegen Reductionsmittel[2]) wohl auch zu erwarten war. Aber auch nicht beim Erwärmen des Roseokobaltjodids erhält man Jodopurpureokobaltjodid. Roseokobaltjodid, welches ich später zusammen mit

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 20, 118.
[2]) Das. S. 127.

anderen Roseokobaltsalzen beschreiben werde, wird zwar bei 100° schwarz, beginnt aber nach einigen Minuten Jod zu verlieren, und zwar noch bevor die zwei Mol. Wasser, welche es enthält, entwichen sind. Bei längerem Erwärmen auf 100° verliert es etwa 50 Proc. an Gewicht und hinterlässt einen Rückstand von Kobaltoxyjodür. Hiernach kann es kaum zweifelhaft sein, dass Jodopurpureokobaltjodid ebenso wenig wie Kobaltjodid, Co_2J_6, existirt. In der Chromreihe dagegen bilden sich Jodopurpureosalze leicht; sie sind von ganz ähnlicher Natur wie die Chloro- und Bromopurpureosalze, und haben nicht mehr als diese den Charakter von Perjodiden. In dieser Beziehung weichen sie vollständig von den Platinammoniakverbindungen ab.

Die Jodoplatindiammoniumsalze von Cleve[1]), wie $J_2.[Pt, 4NH_3]J_2$, $J_2.[Pt, 4NH_3].SO_4$, $J_2.[Pt, 4NH_3).2NO_3$, haben nämlich, wie ich früher[2]) nachgewiesen habe, in ihrem ganzen Verhalten eben so viel Charakter von Perjodiden wie von Jodoplatindiammoniumsalzen. Die zwei intraradicalen Jodatome sind daher in diesen Verbindungen ohne allen Zweifel in verschiedener Weise gebunden, etwa:

$$\left.\begin{matrix}J-\\J-\end{matrix}\right\}[Cr_2.10NH_3]J_4 \quad \text{nnd} \quad \begin{matrix}J\diagdown\\ |\\ J\diagup\end{matrix}Pt\begin{matrix}NH_3.NH_3.J\\NH_3.NH_3.J\end{matrix}.$$

Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt in Kopenhagen, November 1881.

---

1) Acta Soc. Upsal. [3] 6, 5. — K. Vet. Akad. Handl. 7, No. 7.
2) Dies. Journ. [2] 15, 424.

Berichtigung.

In diesem Journal, Bd. 24, S. 419 ist von mir gesagt:

„*Nirgends habe ich mit Worten deutlich ausgesprochen*
„*gefunden, dass man das Anthrachinon*[1]) *als Diketon*
„*auffasst, und als Diphenylen-Diketon angesehen wissen*
„*will.*“

Es war mir, als ich jene Zeilen schrieb, unbekannt geblieben, dass Fittig schon vor neun, resp. sieben Jahren diese Ansicht mit klaren Worten ausgesprochen hat. In den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft 1873 Bd. 6, S. 168 hat nämlich Fittig gesagt: „Das Anthrachinon verhält sich demnach nicht allein, wie Graebe meint, wie ein Doppelaceton, sondern es ist ein solches“, und zwei Jahre darauf in Liebig's Annalen, Bd. 180, S. 23: „Der Eine von uns (Fittig) hat zuerst in eingehender Weise dargethan, dass beim Anthrachinon die Annahme einer Verkettung der beiden Sauerstoffatome sich weder mit der Bildung noch mit dem chemischen Verhalten dieses Körpers in Einklang bringen lässt, dass vielmehr das Anthrachinon als ein ketonartiger Körper, der zweimal die Gruppe CO enthält, aufgefasst werden müsse.“

Nachdem ich dies jetzt in Erfahrung gebracht habe, beeile ich mich, mein Bedauern darüber auszusprechen, dass jene Stellen mir früher entgangen waren.

Leipzig, 24. December 1881. H. Kolbe.

---

[1]) In Folge eines Schreibfehlers ist dort, statt Anthrachinon, Anthracen gedruckt.

Schlüssel. Erste Hälfte.

Die zweite Hälfte (No. 46—90) befindet sich stets auf den gegenüberstehenden Seiten.

No.	Gesucht.	Gefunden.	No.	0,811	0,812
1	Ag	$AgCl$	1	0,61046	0,61121
2	Al	Al_2O_3	2	0,43209	0,43263
3	As	As_2S_3	3	0,49438	0,49499
4	As	$(NH_4MgAsO_4)2 + H_2O$	4	0,32026	0,32066
5	As_2O_3	As_2S_3	5	0,65239	0,65320
6	As_2O_3	$(NH_4MgAsO_4)2 + H_2O$	6	0,42263	0,42315
7	As_2O_5	As_2S_3	7	0,75773	0,75867
8	As_2O_5	$(NH_4MgAsO_4)2 + H_2O$	8	0,49087	0,49147
9	Ba	$BaSO_4$	9	0,47693	0,47752
10	Ba	$BaCrO_4$	10	0,43845	0,43899
11	Ba	$BaSiFl_6$	11	0,39708	0,39757
12	BaO	$BaSO_4$	12	0,53258	0,53323
13	BaO	$BaCrO_4$	13	0,48960	0,49020
14	BaO	$BaSiFl_6$	14	0,44341	0,44395
15	Bi	Bi_2O_3	15	0,72801	0,72891
16	Bi	BiOCl	16	0,65171	0,65252
17	Br	AgBr	17	0,34511	0,34554
18	C	CO_2	18	0.22118	0,22146
19	CN	AgCN	19	0,15766	0,15785
20	Ca	$CaCO_3$	20	0,32440	0,32480
21	Ca	CaO	21	0,57929	0,58000
22	Ca	$CaSO_4$	22	0,23843	0,23872
23	CaO	$CaCO_3$	23	0,45416	0,45472
24	CaO	$CaSO_4$	24	0,33379	0,33420
25	Cl	AgCl	25	0,20054	0,20079
26	ClH	AgCl	26	0,20621	0,20647
27	Co	$CoSO_4$	27	0,30776	0,30814
28	CoO	Co	28	1,03188	1,03315
29	CoO	$CoSO_4$	29	0,39158	0,39207
30	Cr	Cr_2O_3	30	0,55667	0,55736
31	Cr	$PbCrO_4$	31	0,13171	0,13188
32	CrO_3	$PbCrO_4$	32	0,25207	0,25238
33	CrO_3	Cr_2O_3	33	1,06533	
34	Cr_2O_3	$PbCrO_4$	34	0,19189	
35	Cu	CuO	35	0,64770	

Probe-Seite.

0,813	0,814	0,815	0,816	0,817	0,818	0,819	0,820
0,61196	0,61271	0,61347	0,61422	0,61497	0,61572	0,61648	0,61723
0,43316	0,43369	0,43422	0,43476	0,43529	0,43582	0,43636	0,43689
0,49560	0,49621	0,49682	0,49743	0,49804	0,49864	0,49925	0,49986
0,32105	0,32145	0,32184	0,32224	0,32263	0,32303	0,32342	0,32382
0,65400	0,65481	0,65561	0,65641	0,65722	0,65802	0,65883	0,65963
0,42367	0,42419	0,42471	0,42523	0,42576	0,42628	0,42680	0,42732
0,75960	0,76054	0,76147	0,76241	0,76334	0,76427	0,76521	0,76614
0,49208	0,49268	0,49329	0,49389	0,49450	0,49510	0,49571	0,49631
0,47811	0,47870	0,47929	0,47987	0,48046	0,48105	0,48164	0,48223
0,43953	0,44007	0,44061	0,44115	0,44169	0,44224	0,44278	0,44332
0,39806	0,39855	0,39904	0,39953	0,40002	0,40051	0,40100	0,40149
0,53389	0,53455	0,53520	0,53586	0,53652	0,53717	0,53783	0,53849
0,49081	0,49141	0,49202	0,49262	0,49322	0,49383	0,49443	0,49503
0,44450	0,44505	0,44559	0,44614	0,44669	0,44723	0,44778	0,44833
0,72981	0,73070	0,73160	0,73250	0,73340	0,73429	0,73519	0,73609
0,65332	0,65412	0,65493	0,65573	0,65653	0,65734	0,65814	0,65894
0,34596	0,34639	0,34682	0,34724	0,34767	0,34809	0,34852	0,34894
0,22173	0,22200	0,22227	0,22255	0,22282	0,22309	0,22337	0,22364
0,15805	0,15824	0,15844	0,15863	0,15882	0,15902	0,15921	0,15941
0,32520	0,32560	0,32600	0,32640	0,32680	0,32720	0,32760	0,32800
0,58072	0,58143	0,58215	0,58286	0,58357	0,58429	0,58500	0,58572
0,23901	0,23931	0,23960	0,23990	0,24019	0,24048	0,24078	0,24107
0,45528	0,45584	0,45640	0,45696	0,45752	0,45808	0,45864	0,45920
0,33461	0,33503	0,33544	0,33585	0,33626	0,33667	0,33708	0,33750
0,20104	0,20129	0,20153	0,20178	0,20203	0,20228	0,20252	0,20277
0,20672	0,20698	0,20723	0,20748	0,20774	0,20799	0,20825	0,20850
0,30852	0,30890	0,30928	0,30966	0,31004	0,31041	0,31079	0,31117
1,03442	1,03569	1,03697	1,03824	1,03951	1,04078	1,04205	1,04333
0,39255	0,39303	0,39351	0,39400	0,39448	0,39496	0,39545	0,39593
0,55804	0,55873	0,55942	0,56010	0,56079	0,56148	0,56216	0,56285
0,13204	0,13220	0,13236	0,13253	0,13269	0,13285	0,13301	0,13318
0,25269	0,25300	0,25331	0,25362	0,25393	0,25424	0,25455	0,25486
[illegible]	,06927	1,07058	1,07190	1,07321	1,07452	1,07584	1,07715
	9260	0,19284	0,19307	0,19331	0,19355	0,19378	0,19402
	009	0,65089	0,65169	0,65249	0,65329	0,65409	0,65488

Weiterer Beitrag zur Chemie der Galle;

von

G. Hüfner.

Im Anschlusse an meine in diesem Journale[1]) schon mehrfach erwähnten Beobachtungen über das merkwürdige Verhalten der Tübinger Rindsgalle gegen Aether und Salzsäure seien hier in der Kürze einige weitere Thatsachen mitgetheilt, welche vielleicht neben anderen zur endlichen Aufklärung über die wahre Ursache jener auffallenden Erscheinung beitragen.

Da mir auf dem Wege statistischer Erkundigung die Beischaffung sicherer Daten über den Einfluss verschiedener Fütterungsweisen auf jenes Verhalten nicht möglich war, so versuchte ich's nun mit einer vergleichend-chemischen Untersuchung verschiedener Rindsgallen selbst; und zwar wurde zunächst die einfache Frage gestellt: Welches ist das Mengenverhältniss der beiden in der Rindsgalle enthaltenen Gallensäuren in solchen Fällen, wo die Galle nach Zusatz von Aether und Salzsäure ohne Weiteres krystallisirt, und wie ist es dort, wo dieser Versuch misslingt?

Zu diesem Zwecke wurde das Barytsalz der in der Galle enthaltenen Säuren dargestellt, und zwar im Wesentlichen nach einem Verfahren, das früher schon von Strecker[2]) während seiner berühmten Arbeit über die Säuren der Rindsgalle befolgt worden war; — nur mit dem Unterschiede, dass Strecker von der sogenannten krystallisirten Galle ausging, wir dagegen von der frischen Galle selbst. Es wurde also frische Galle „mit basisch essigsaurem Blei gefällt; der ausgewaschene Niederschlag in Alkohol gelöst, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit einem geringen Ueberschuss von Barytwasser versetzt. In die Lösung wurde Kohlensäure eingeleitet, und die

---

[1]) Dies. Journ. [2] 10, 267; ferner das. [2] 19, 302 u. 22, 192.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 69, 40.

erstere hierauf zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol behandelt und dieser durch Abdampfen entfernt. Das so dargestellte Barytsalz, ein Gemenge von cholsaurem (glykocholsaurem) und choleïnsaurem (taurocholsaurem) Baryt, wurde bei 120° getrocknet der Analyse unterworfen.“

Unsere Analyse bestand aber einfach in Folgendem: Von dem fein geriebenen, gut durcheinander gemischten und sorgfältig getrockneten Gemenge wurden durchschnittlich etwa 2 Grm. abgewogen, mit Soda und Salpeter verbrannt, der schwach salpetersauren, heissen Lösung des Rückstandes noch ein Ueberschuss von Chlorbarium zugefügt, hierauf der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und in gewöhnlicher Weise bestimmt. Da nun bei der Verbrennung mit Salpeter aus 1 Mol. der einbasischen Taurocholsäure 1 Mol. zweibasischer Schwefelsäure, also auch aus 1 Mol. taurocholsauren Baryts ($m = 1163$) 2 Mol. schwefelsauren Baryts ($2\,m' = 466$) entstehen, so beweisen je 2 Mol. schwefelsauren Baryts das ursprüngliche Vorhandensein von 1 Mol. taurocholsauren Baryts, woraus sich zunächst, wenn

s das Gewicht des gefundenen schwefelsauren Baryts,
t dasjenige des ursprünglich vorhandenen taurocholsauren Baryts bezeichnet,

die Gleichung ergiebt:

$$t = \frac{1163}{466} \cdot s = 2{,}465\,s,$$

und, wenn ferner

g das Gewicht des glykocholsauren Baryts,
p dasjenige des abgewogenen Gemenges anzeigt,

$$g = p - t.$$

Nach diesem Verfahren hat Herr stud. med. Quentin auf meine Veranlassung mit grosser Geduld 10 Rindsgallen untersucht. Von diesen 10 Gallen hatten 6 sogleich eine reichliche, 1 nur langsam eine schwache, 3 gar keine krystallinische Ausscheidung von Glykocholsäure ergeben.

Folgende Tabelle enthält die Resultate des Herrn Quentin in übersichtlicher Zusammenstellung. Die Nummern bezeichnen die zeitliche Reihenfolge der Versuche; die

angegebenen Procente beziehen sich auf das für die Analyse abgewogene Gesammtgewicht an gallensaurem Salz, dasselbe = 100 gesetzt.

Gallen.

Ohne krystallinische Ausscheidung der Glykocholsäure.			Mit krystallinischer Ausscheidung der Glykocholsäure.			Bemerkungen.
No.	Taurocholsaurer Baryt.	Glykocholsaurer Baryt.	No.	Taurocholsaurer Baryt.	Glykocholsaurer Baryt.	
1.	52,3 %	47,7 %	2.	16,1 %	83,9 %	rasch krystallisir.
6.	45,3 „	54,7 „	3.	18,0 „	82,0 „	—
7.	42,7 „	57,3 „	4.	16,8 „	83,6 „	—
			5.	28,8 „	71,2 „	langsam und schwach kryst.
			8.	12,0 „	88,0 „	rasch krystallisir.
			9.	12,6 „	87,4 „	—
			10.	19,8 „	80,2 „	—

Jene Zahlen beweisen, dass der Gehalt an den beiden Säuren in den zwei Arten von Gallen ein völlig verschiedener ist; dass die Menge der vorhandenen Glykocholsäure in den Gallen, welche die bewusste Erscheinung zeigen, jene der gleichzeitig anwesenden Taurocholsäure um etwa das Fünffache übertrifft; und dieser Befund kann an Werth und Bedeutung nicht verlieren, auch wenn man einräumen muss, dass der für die Gewinnung der Gesammtmenge der Säuren benutzten Methode eine grosse Genauigkeit gerade nicht zukommt.

Man konnte nun aber fragen: Hat man es überhaupt in jenen 7 Fällen, wo der Versuch gelang, mit einer absoluten Vermehrung der Glykocholsäure, bei gleichbleibendem Gehalte der Galle an Taurocholsäure, zu thun; oder tritt vielleicht umgekehrt, bei gleichbleibendem Gehalte an Glykocholsäure, die Menge der Taurocholsäure zurück? Da sind freilich die in den einzelnen Gallen gefundenen Mengen an Gesammtgallensäure der ersten der beiden Annahmen nicht günstig; sie sprechen aber auch ebenso wenig für die zweite. Das ergiebt sich aus folgender Tabelle, in welcher die Ge-

sammtausbeute an gallensaurem Baryt für je 100 Ccm. der untersuchten Gallen in Grammen eingetragen ist.

100 Ccm. Galle gaben gallensauren Baryt:

No.	Nicht krystallisirende.	No.	Krystallisirende.
1.	3,139 Grm.	2.	2,405 Grm.
6.	5,159 „	3.	4,064 „
7.	3,075 „	4.	6,591 „
		5.	3,809 „
		8.	5,904 „
		9.	6,101 „
		10.	4,336 „

Wie man sieht, sind auch unter den krystallisirenden Proben solche mit niedriger, und befindet sich unter den nicht krystallisirenden auch eine Probe mit grösserer Gesammtausbeute. Allein zuverlässiger als gerade diese Daten (eben um der Gewinnungsweise des Barytsalzes willen), und von grösserer Bedeutung für die Frage nach der Ursache des Ausbleibens der krystallinischen Ausscheidung sind Versuche über den etwaigen Einfluss der Verdünnung natürlicher Galle oder wässriger Lösungen gallensaurer Salze. Wir haben mehrmals Galle, welche die krystallinische Ausscheidung der Glykocholsäure ohne Weiteres zeigte, 3fach, 4fach, ja in einem Versuche sogar mehr als 6fach mit Wasser verdünnt, und trotzdem nach Zusatz von Aether und Salzsäure noch eine prächtige Krystallisation der Glykocholsäure, wenn auch etwas langsamer, eintreten sehen; umgekehrt haben wir in einigen Fällen Galle, die nicht in der gewünschten Weise reagirte, auf die Hälfte, auf ein Drittel, selbst Viertel des ursprünglichen Volumens eingedampft und dann durch Zusatz von Aether und Salzsäure doch keine Krystallisation erzielen können.[1]) Von einer positiven Vermehrung der Glykocholate kann also die herrliche Eigenschaft unserer

---

[1]) Nur in einem Falle haben wir neulich ganz so wie Herr Krukenberg (Vergleichend-physiologische Studien, II. Reihe, I. Abth. S. 177) vom Eindampfen einen Erfolg gesehen.

Tübinger Rindsgalle wohl nicht, wenigstens nicht allein herrühren.

Da in den wenigen nicht krystallisiren wollenden Gallenproben der Gehalt an Taurocholsäure demjenigen an Glykocholsäure von Herrn Quentin nahezu gleich gefunden wurde, so durfte man fragen, ob nicht vielleicht gerade durch die Vermehrung der löslichen Taurocholsäure für die krystallinische Ausscheidung der Glykocholsäure ein Hinderniss gesetzt sei; allein nach Versuchen, die mein Assistent, Herr Dr. Elsaesser, mit reinen Lösungen taurocholsaurer und glykocholsaurer Salze angestellt, hat sich auch diese Vermuthung als unzutreffend erwiesen. Herr Dr. Elsaesser hat getrennte etwa 8procentige Lösungen von glykocholsaurem und von taurocholsaurem Natron in verschiedenen Verhältnissen mit einander gemischt, mit Aether und Salzsäure versetzt und auf Geschwindigkeit und Reichlichkeit der eintretenden Krystallisation geprüft. Folgende kleine Tabelle giebt eine Uebersicht über diese Versuche. Darin bedeutet *t* taurocholsaures, *g* glykocholsaures Salz.

No.	Angewandte Volume von		Bemerkungen.
	t	*g*	
1.	1	6	Rasche und dichte Krystallisation.
2.	1	3	
3.	1	2	
4.	1	1	
5.	3	2	
6.	2	1	
7.	4	1	
8.	6	1	Langsamere, aber nahezu ebenso dichte Krystallisation.
9.	7	1	

Es trat ferner nach Verlauf von einiger Zeit (15 — 30 Minuten) noch Krystallisation der Glykocholsäure in einer Lösung ein, welche 1 Vol. *t*, 1 Vol. *g* und 2 Vol. Wasser, ja sogar noch in einer solchen, die ausser 3 Vol. *t* und 2 Vol. *g* noch 15 Vol. Wasser, also nur 0,8 % glykocholsaures Natron enthielt. Nur im letzten Versuche war die Krystallisation

eine lose, in allen anderen dagegen so dicht, dass man die Gefässe umkehren konnte, ohne dass etwas ausfloss.

Nach alledem dürfte so viel feststehen, dass weder die Anwesenheit einer verhältnissmässig grösseren Menge taurocholsauren Salzes noch eine geringere Concentration der anderen Salzlösung das Misslingen der in Rede stehenden Reaction bei frischer Galle verschulden kann; im Gegentheil wird es mehr und mehr wahrscheinlich, dass dasselbe in der Anwesenheit anderer oder wenigstens eines anderen Stoffes begründet sei. Das auffallende Zurücktreten der Taurocholsäure in der leicht krystallisirenden Galle giebt in dieser Beziehung vielleicht einen Fingerzeig. Könnte nicht z. B. das Ausbleiben der Reaction mit dem Auftreten von Substanzen zusammenhängen, die nach einer reichlicheren Fütterung schwefelhaltiger Nahrung in die Galle gelangen? und hätten vielleicht jene Thiere, deren Galle die schöne Krystallisation alsbald reichlich zeigt, eine eiweissärmere Nahrung erhalten?

Es würde mich freuen, wenn sich noch mehr Forscher für diese Frage interessiren und um ihre Lösung mit bemühen wollten.

Tübingen, im December 1881.

Ein Luftthermometer;

construirt von

O. Pettersson;

ausgeführt[1]) von F. Müller.

Eigenthümlich ist es, dass, obschon die Bestimmung der Temperaturgrade der Thermometerscala im Princip auf der

---

[1]) Die Ausführung eines Instrumentes nach dem folgenden Princip wurde einst zwischen dem Verfasser und dem jetzt verstorbenen Dr. Geissler in Bonn als gemeinsame Arbeit verabredet. Nach dem Tode des Herrn Geissler übernahm sein Nachfolger, Herr Franz Müller, die Ausführung desselben. Leider kam der Apparat beschädigt hierher und die Wiederherstellung desselben dauerte lange. Erst

Ausdehnung der Luft beruhen soll, dieses Princip seit Regnault's Zeit niemals praktisch zu absoluten Messungen oder Präcisionsbestimmungen der Temperatur angewendet wird. Die meisten neueren Veränderungen oder Verbesserungen der Luftthermometer bezwecken keineswegs, absolut sichere Temperaturangaben zu erhalten, sondern nur ein Instrument herzustellen, welches einigermaassen zuverlässige Resultate giebt bei Temperaturen, wo das Quecksilber- oder Weingeistthermometer ihren Dienst versagen. Zur Controlle der feinen physikalischen Instrumente, welche bei calorimetrischen Bestimmungen dienen, wird das Luftthermometer jetzt nie benutzt. Die Fabrikation der Quecksilberthermometer scheint eine solche Stufe der Genauigkeit erreicht zu haben, dass sie der Stütze und der Correction des normalen Messinstrumentes entbehren kann. Und doch glauben wir, dass ein jeder Physiker oder Chemiker, welcher Temperaturablesungen auf $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$ Grad auszuführen hat, ernsthaft wünschen muss, dass er im Stande wäre, die absolute Genauigkeit seiner Thermometer zu controlliren, ebenso wie diejenige seiner Wage und Gewichte. Es ist dies keineswegs unmöglich.

Ein Luftthermometer kann nach einem von den 3 folgenden Principien construirt werden:

I. Die Ausdehnung eines Luftvolumens kann bei constantem Druck gemessen werden (Luftthermometer von Regnault).

II. Oder man misst die mit erhöhter Temperatur vermehrte Spannung desselben bei constantem Volumen (Luftthermometer von Rudberg, Magnus, Joly, Crafts u. A.).

III. Oder man kann die Spannkraft eines Luftvolumens messen, welches nicht constant sondern veränderlich ist (Luftthermometer von Berthelot).

Die Mehrzahl der Instrumente sind nach dem zweiten Princip eingerichtet, welches eine relative Einfachheit der Construction erlaubt, aber nur eine beschränkte Genauigkeit erreichen lässt. Da die Spannkraftserhöhung des Luftvolu-

im October vorigen Jahres konnte derselbe der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm vorgezeigt werden.

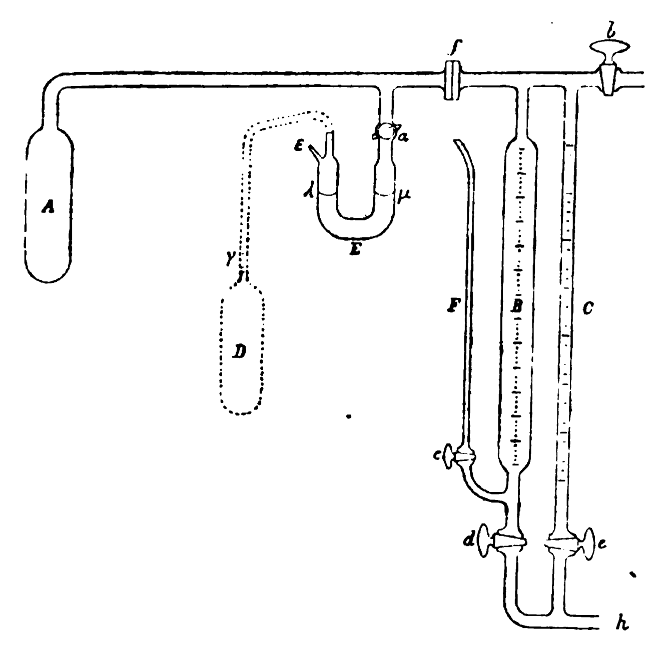
mens durch eine Quecksilbersäule gemessen wird, so entspricht einer Erwärmung von 273° eine Quecksilberhöhe von 760 Millimeter. Die Höhendifferenz, welche einem Grad entspricht, $\frac{760}{273} = 2{,}78$ Millimeter. Schwerlich würde man mit einem Instrument von dieser Construction $^1/_{20}$ oder $^1/_{50}$ von Graden mit absoluter Sicherheit ablesen können.

Das dritte Princip wird nur von dem kleinen sinnreichen Luftthermometer von Berthelot repräsentirt. Es ist jedoch nicht gelungen, eine rationelle Graduirung oder Ablesung der Temperatur nach diesem Princip durchzuführen. Das Instrument wird empirisch graduirt.

Nur das erste Princip erlaubt eine rationelle Temperaturbestimmung mit jeder gewünschten Genauigkeit. Es wird ja die freie Ausdehnung der Luft bei constantem Druck gemessen, und Nichts steht im Wege, das Volumen der Luft so gross und die Messröhre so eng zu nehmen, dass der Ausschlag auch für Differenzen von $^1/_{100}$ Grad nicht nur deutlich sondern sogar beliebig gross wird.

Allerdings ist das Problem der Construction mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft. Das Instrument muss nicht nur scharfe und genaue Ablesungen erlauben, sondern muss auch eine der feinen Scalentheilung entsprechende Empfindlichkeit besitzen, um wirklich $^1/_{100}$ von Graden bestimmen zu können. Fehlerquellen müssen eliminirt werden, es muss gesorgt werden, dass nicht nur eine Ablesung von ausserordentlicher Schärfe zwischen engen Temperaturgrenzen möglich wird, sondern dass das Instrument auch eine ziemlich beträchtliche Temperaturscala umfasst. Ferner muss das Thermometer den Schwankungen des äusseren Luftdruckes und den lästigen Correctionen für den Barometerdruck, Hygrometer u. s. w. entzogen werden, und schliesslich muss die Berechnung der Resultate vereinfacht werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die äusserst unbequeme und verwickelte Formel für die Berechnung der Temperatur ebenso abschreckend von dem Gebrauch des Luftthermometers gewirkt hat, wie die Zerbrechlichkeit des Instrumentes und die Schwierigkeiten seiner Construction.

A ist ein Glasreservoir von 122,7936 Ccm. Inhalt bei 0°. *B* und *C* sind graduirte Messröhren, worin die Ausdehnung des Luftvolumens *A* gemessen wird. *B* und *C* sind aufs sorgfältigste calibrirt durch Auswägen mit Quecksilber bei + 15°. Auch die Messung der aus *A* in *B* und *C* eingedrungenen Luft geschieht bei + 15°. Diese Temperatur



Schematische Darstellung des Luftthermometers.

wird dadurch erhalten, dass *B* und *C* in eine weite Glasröhre, oben und unten mit Kautschukstopfen verschlossen, eingesetzt sind[1]), worin durch eine Trichterröhre, welche bis an den Boden reicht, ein Strom von Wasser von 15° eingeleitet wird. Die Röhre *B* fasst etwa 60 Ccm. *C* enthält nur 12 Ccm. und ist so eng, dass die Theilstriche, welche die ganzen Cubikcentimeter angeben, etwa 5 Cm. von einander

---

[1]) Der untere Gummistopfen, welcher aufgeschlitzt ist, wird durch eine von oben in die Mantelröhre eingegossene Schicht von Wachs wasserdicht gemacht (siehe die Haupttafel).

entfernt sind. Jedes Cubikcentimeter im engen Rohr C ist in $^1/_{20}$ eingetheilt. C und D können ganz oder theilweise von Quecksilber gefüllt oder entleert werden, welches von einem beweglichen Reservoir (siehe die Haupttafel), mittelst einem Kautschukschlauch bei h mit dem Apparat verbunden, einströmt und durch Reguliren der Hähne d und e auf jeden beliebigen Theilstrich der Graduirung eingestellt werden kann. Wir haben es zweckmässig gefunden, bei den Bestimmungen so wie beim Calibriren nicht nach dem Stand der Quecksilberkuppe sondern nach dem scharfen Rand, womit das Quecksilber an der Glaswand anliegt, abzulesen. Wenn die Röhre rein (d. h. mit kochender Schwefelsäure von organischen Substanzen befreit) und das Quecksilber rein ist, kann man die Einstellung auf einen bestimmten Theilstrich äusserst scharf ausführen.

E ist ein Differentialthermometer, welches einige Tropfen conc. Schwefelsäure enthält. Bei geöffnetem Hahn „a“ steht dasselbe einerseits in Verbindung mit der Röhrenleitung des Luftthermometers, andererseits correspondirt es mit einem Reservoir D von derselben Grösse wie A, welches bei jedem Versuch mit schmelzendem Schnee oder Eis umgeben wird. Das Differentialthermometer dient nur, um die Bedingung des „constanten Druckes“ bei jedem Versuch einzuhalten. Die ausserordentliche Empfindlichkeit desselben[1]) verleiht dem Luftthermometer die nöthige Schärfe um $^1/_{100}$ von Graden anzugeben.

Die Röhrenleitungen des Luftthermometers sind zwar sehr eng aber nicht capillar. Das Volumen des Röhrensystems von A bis „μ“ und bis an den 0-Strich in B und C ist durch Auswägen mit Quecksilber gefunden worden (5,4265 Grm. Hg) und ist fast genau gleich dem Volumen der Röhrenleitung von λ bis γ (= 5,2202 Grm. Hg).

Diese Aequivalenz der Volume der beiden Röhrenleitungen ist ein wichtiger Vorzug unseres Thermometers, weil

[1]) Es giebt vielleicht kein Instrument schärfer die kleinen Schwankungen des Luftdruckes an, als ein so eingerichtetes Differentialthermometer. In dieser Form wurde es von Mendelejeff bei seinen berühmten Arbeiten über die Ausdehnung der Luft eingeführt.

dadurch eine sehr lästige Fehlerquelle (des „schädlichen Raumes“) wegfällt.

Das Füllen des Apparates mit trockner Luft.

Das Quecksilberniveau in *B* und *C* wird auf den untersten Strich der Theilung gestellt, die Hähne *a*, *c*, *d*, *e* werden geschlossen und nur *b* offen gehalten, während die Luft im Apparat durch eine Luftpumpe evacuirt und *A* in einem Sandbad erhitzt wird. Nachdem man sich überzeugt hat, dass der Apparat vollkommen luftdicht ist, lässt man trockne Luft langsam eintreten. Dieselbe geht zuerst durch ein Kali-, dann ein Chlorcalcium- und ein Schwefelsäurerohr und schliesslich eine 2 Meter lange Röhrenleitung, welche Phosphorsäureanhydrid enthält. Während der Apparat noch luftleer ist, öffnet man *d* und *e* und lässt das Quecksilber in die Messröhren bis oben hinaufsteigen. Dadurch wird die an der inneren Glaswand adhärirende Luft entfernt, welche sonst beträchtliche Fehler bei den Temperaturbestimmungen verursachen könnte. Wir wiederholten sämmtliche Operationen des Evacuirens u. s. w. mehr als 30 Mal, sind aber überzeugt, dass man mit weit weniger Mühe denselben Zweck erreichen würde.

Feststellung des 0-Punktes.

Beide Reservoirs *A* und *D* werden mit reinem Schnee und destillirtem Wasser umgeben. Dabei communiciren die Luftvolume in *A* und *D* noch mit der äusseren Luft, ersteres durch den Hahn *b* und die mit Phosphorsäure gefüllten Trockenröhren (die Schwefelsäure- und die Kaliröhre werden natürlich ausgeschaltet), letzteres durch die feine Oeffnung der ausgezogenen Röhrenspitze bei „ε“. Danach werden *B* und *C* mit Wasser von + 15° umgeben und das Quecksilberniveau in beiden Röhren auf irgend einen beliebigen Strich eingestellt. Man kann diesen 0-Punkt nach Belieben wählen, je nachdem man das Thermometer für die Bestimmung hoher oder niedriger Temperaturen einrichten will. Wir wählten als 0-Punkt den Strich 15 Ccm. am weiteren Rohr *B* und 1 Ccm. am engeren *C*. Die vorher entworfene Calibrirungs-

tabelle zeigte, dass das Luftvolumen, welches bei 15° in den Messröhren B und C (vom 0-Punkt der Theilung gerechnet bis zu den erwähnten Strichen) vorhanden war, 16,171 Ccm. betrug. Wir wollen dieses Volumen[1]) künftighin $v_{,,}$ nennen.

$$v_{,,} = 16{,}71 \text{ Ccm.}$$

Danach wird der Hahn a geöffnet und die Ruhelage der Schwefelsäure in E mit feinen Strichen bezeichnet. Alsdann wird der Hahn b zugedreht und die Spitze ε mit einer Stichflamme zugeschmolzen. Der äussere Luftdruck braucht nicht notirt zu werden. b wird fernerhin nur bei Reparaturen des Instrumentes geöffnet, oder wenn man den 0-Punkt desselben zu verändern wünscht. Auch der Hahn a bleibt gewöhnlich geschlossen und wird nur am Ende jedes Versuches geöffnet.

Ausführung des Versuches.

Nachdem das Reservoir A der zu bestimmenden Temperatur ausgesetzt und D mit schmelzendem Eis umgeben worden ist, wird der Hahn d geöffnet, und das Quecksilberniveau in B sinken gelassen, bis dasselbe etwas niedriger als in der Steigröhre F steht. Es ist dann ein kleiner Drucküberschuss in A und in B vorhanden, welcher noch ausgeglichen werden muss. Die Quecksilberhöhe in B wird auf den nächsten Theilstrich mit Hülfe einer Loupe scharf eingestellt und c und d geschlossen, man öffnet den Hahn a und lässt aus C Quecksilber so lange ausfliessen, bis das Gleichgewicht der Flüssigkeit im Differentialthermometer vollkommen hergestellt ist. Man kann dann sicher sein, dass die Ausdehnung der Luft unter ganz demselben Druck, wie bei der Bestimmung des 0-Punktes stattgefunden hat. Die Zunahme des Volumens in B und C, nach der Calibrirungstabelle corrigirt,

---

[1]) Die Bestimmung des 0-Punktes muss, ganz wie bei einem Quecksilberthermometer, oftmals wiederholt werden, weil das Glas der Reservoire A und D sich mit der Zeit etwas zusammenzieht. Jedesmal, wo wir den Kochpunkt des Wassers bestimmten, wurde auch sogleich danach die 0-Punktbestimmung wiederholt. Nach der ersten Kochpunktbestimmung wurde $v_{,,} = 16{,}110$ Ccm. gefunden. Nach der zweiten und dritten hatte sich der 0-Punkt nicht geändert.

wollen wir mit $v_{,,,}$ bezeichnen. Die Temperatur des Wassers, welches B und C umspült, wird genau notirt, wir wollen sie $t_{,,,}$ nennen. Diese Temperatur wird immer so gewählt, dass sie in der Nähe von + 15° liegt. Wir fanden es sogar zweckmässig, das Wasser in dem Mantelrohr genau bei + 15° zu halten. Es gelang dies leicht, indem wir bei einer Zimmertemperatur unter + 15° arbeiteten und durch das Trichterrohr (in der Zeichnung ausgelassen) wärmeres Wasser dann und wann in das Mantelrohr eintreten liessen. Ein Rührer, welcher in demselben auf und ab bewegt werden kann, dient zur Erhaltung einer gleichmässigen Temperatur im ganzen Rohr. Sogar als wir die Genauigkeit eines Geissler'schen Quecksilberthermometers prüften, welches für Temperaturen von — 7° bis — 21° eingerichtet war, und zu diesem Zweck bei einer Zimmertemperatur unter 0° arbeiteten, konnten wir (allerdings mit etwas Mühe) die Temperatur des Wassers in der Mantelröhre auf + 15° halten, ohne grössere Schwankungen als um 0,10°. Die Erhaltung einer Temperatur von + 15° ist nicht nur deshalb vortheilhaft, weil dann die Luftvolume in B und C unter genau denselben Umständen, wie bei der 0-Punktbestimmung gemessen werden, sondern vereinfacht auch im ausserordentlichen Grade die

Berechnung des Resultates.

Die allgemeine Formel für die Berechnung der Versuche mit einem gewöhnlichen (offenen) Luftthermometer von Regnault nach dem Princip der Ausdehnung bei constantem Druck ist:

$$H\left[V_0 + v_, \frac{1+\beta(t_, - 15^0)}{1+\alpha t_,} + v_{,,} \frac{1}{1+\alpha 15^0}\right]$$

$$= H_,\left[V_0 \frac{1+\beta x}{1+\alpha x} + v_, \frac{1+\beta(t_,' - 15^0)}{1+\alpha t_,'} + [v_{,,} + v_{,,,}'] \frac{1+\beta(t_{,,,} - 15^0)}{1+\alpha t_{,,,}}\right].$$

H = die corrigirte Barometerhöhe bei der Feststellung des 0-Punktes des Instrumentes;

$H_,$ = die corr. Barometerhöhe bei dem Versuch;

V_0 = das Volumen der Luft in dem Gefäss A bei 0°;

$v_,$ = das Volumen der Luft in der Röhrenleitung (= „der schädliche Raum“ des Apparates);

$t_{,}$ = die Temperatur dieses Luftvolumens (die Zimmertemperatur [?] während der Feststellung des 0-Punktes);
$t_{,}'$ = die entsprechende Temperatur während des Versuchs;
$v_{,,}$ = das Volumen der Luft in den Messröhren bei der 0-Punktbestimmung. Die Temperatur dabei war bei unserer Arbeit immer + 15°;
$v_{,,,}$ = der Zuwachs des Volums der Luft in den Messröhren B und C durch die Ausdehnung der Luft in A von 0° bis x°;
$t_{,,,}$ = die Temperatur der Luft in B und C bei dem Versuche;
x = die gesuchte Temperatur;
α = der Ausdehnungscoëfficient der Luft;
β = der Ausdehnungscoëfficient des Glases.[1])

Die Weitläufigkeit dieser Formel fällt bei unserem Instrument beinahe ganz weg.

1) Der Apparat ist geschlossen und folglich dem Einfluss des äusseren Luftdruckes entzogen. Deshalb fallen die Quantitäten H und $H_{,}$, sowie die Klammern weg.

2) Die Quantitäten, welche $v_{,}$ enthalten, brauchen gar nicht bei der Berechnung berücksichtigt zu werden, weil der Einfluss der Temperaturschwankungen in der Röhrenleitung (der „schädliche Raum“) sich hier eliminirt. Wenn z. B. die Zimmertemperatur $t_{,}'$ (bei dem Versuch) grösser ist als $t_{,}$ (bei der 0-Punktbestimmung), so wird allerdings der Druck in der Röhrenleitung um ein Weniges gesteigert, aber um genau eben so viel muss auch der Druck in D wachsen, weil das Volumen $\lambda\gamma$, welches ebenfalls derselben Veränderung der Zimmertemperatur ausgesetzt ist, auch an Druck zunimmt und dem Drucküberschuss jenseits μ entgegenwirkt. Darum sind die Volume der Röhrenleitungen zu beiden Seiten des Differentialthermometers gleich gross genommen.

Nach diesen Reductionen wird die Formel:

$$\text{(I)} \quad V_0 + v_{,,}\frac{1}{1+\alpha \, . \, 15^0} = V_0\frac{1+\beta x}{1+\alpha x} + [v_{,,} + v_{,,,}]\frac{1+\beta(t_{,,,}-15^0)}{1+\alpha t_{,,,}},$$

und wenn man, was nach unserer Erfahrung ohne Schwierigkeit gelingt, mit Hilfe des Trichterrohres und des Rührers

[1]) Bei unserem Apparat wurde gefunden zwischen 0° und 99,5°
$\beta = 0{,}00002952$,
der Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers zu 0,0001858 angenommen.

die Temperatur der Messröhren B und C auch während des Versuchs auf 15⁰ hält, so dass

$$t_{,,,} = +15^0,$$

so wird die Berechnung äusserst einfach

$$V_0 = V_0 \frac{1+\beta x}{1+\alpha x} + v_{,,,} \frac{1}{1+\alpha \,.\, 15^0}\,.$$

Wir setzen:

$$\frac{1}{1+\alpha \,.\, 15^0} = z;\ \log z = 0{,}9767270 - 1.$$

Die Formel wird danach:

$$V_0 (1+\alpha x) = V_0 (1+\beta x) + v_{,,,} (1+\alpha x) z.$$

$$x [V_0 (\alpha - \beta) - v_{,,,} \alpha z] = v_{,,,} z.$$

$$x = \frac{v_{,,,}}{V_0 \frac{(\alpha - \beta)}{z} - v_{,,,} \alpha} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(II)}$$

Wenn die constante Quantität

$$\frac{V_0 (\alpha - \beta)}{z} = k \text{ gesetzt wird, } \log k = 0{,}6736694 - 1,$$

so wird schliesslich:

$$x = \frac{1}{\frac{k}{v_{,,,}} - \alpha} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(III)}$$

Das ist die einfache Formel, welche bei unseren Versuchen benutzt wird. Es ist dabei vorausgesetzt, dass die Temperatur der Messröhren während des Versuchs auf derselben Temperatur = + 15⁰, bei der die Calibrirung und die 0-Punktbestimmung stattgefunden, gehalten wird. Wenn das aus irgend einem Grunde nicht gethan wird, so muss die Formel I angewandt werden. $v_{,,,}$ ist das direct aus der Calibrirungstabelle entnommene Volumen, um welches sich die Luft in A von 0⁰ bis x⁰ unter constantem Druck ausgedehnt hat.

Prüfung des Apparates.

Wir haben mit demselben 3 Bestimmungen des Ausdehnungscoëfficienten der Luft (= α) ausgeführt. Bei der ersten Bestimmung war der 0-Punkt des Thermometers auf den Strich 15 Ccm. in C und 1 Ccm. in D gestellt. Nach der Calibrirungstabelle entspricht dies:

$$v_{,,} = 16{,}171 \text{ Ccm.} = \begin{cases} 15 \text{ in } C = 15{,}150 \text{ Ccm.} \\ 1 \;\;,,\;\; D = \;\; 1{,}021 \;\;\;,, \end{cases}$$

A wurde jetzt im Dampfe siedenden Wassers erhitzt, D wurde mit schmelzendem Schnee umgeben, das Quecksilber in B genau auf den Strich 45 mit Hilfe der Loupe eingestellt und nach Herstellung des constanten Druckes mit Hilfe des Differentialthermometers war das Niveau des Quecksilbers in C bei dem Strich 5,40 stehen geblieben. Nach der Tabelle entspricht

$$\left.\begin{matrix} \text{in } C \;\; 45 \;\; = 45{,}300 \text{ Ccm.} \\ ,, \; D \;\; 5{,}40 = \;\; 5{,}415 \;\;\; ,, \end{matrix}\right\} = 50{,}715 \text{ Ccm.}$$

Also:

$$\begin{aligned} v_{,,} + v_{,,,} &= 50{,}715 \\ v_{,,} &= 16{,}171 \\ \hline v_{,,,} &= 34{,}544 \text{ Ccm.} \end{aligned}$$

Die Barometerhöhe war = 763,6 Mm. (bei + 13°). Nach Regnault's Tabelle war die Siedetemperatur des Wassers = 100,07°. Dieselbe wurde direct mit einem feinen Geissler'schen Kochpunktthermometer zu 100,06° bestimmt. Nach der Formel II:

$$100{,}07^0 = \frac{34{,}544}{\frac{122 \,.\, 7986\,[\alpha - 0{,}0000295]}{z} - 34{,}544 \,.\, \alpha}$$

wird

$$\alpha = 0{,}0036735.$$

Bei den Versuchen 2 und 3 wurden gefunden:

2) α = 0,0036748 (Diese Bestimmung wurde freundlichst von Herrn Prof. Nilson ausgeführt.)

3) α = 0,0036742.

Wenn man Versuch 1 zur Berechnung der Siedetemperatur des Wassers statt des Ausdehnungscoëfficienten α der Luft benutzt und den von Regnault gefundenen Werth

$$\alpha = 0{,}0036705$$

in Formel III substituirt, so erhält man:

$$x = 100{,}15^0 \text{ statt } 100{,}07^0.$$

Wir hielten bei diesem Versuch die Temperatur der Messröhren fast genau auf + 15°. Wenn wir uns jedoch um $^1/_{10}$ Grad geirrt hätten, so dass die wirkliche Tempe-

ratur des Wassers im Mantelrohr nicht 15°, sondern z. B. nur + 14,9° gewesen, so würde dieser Fehler auf die Bestimmung der Siedetemperatur nur um 0,05° einwirken. Wenn es sich um die Bestimmung einer Temperatur gehandelt hätte, die weniger entfernt von dem 0-Punkt des Instrumentes wäre, würde ein solcher Fehler fast unmerklich auf das Resultat einwirken. Die Temperaturen der Quecksilbersäulen in *B* und *C* brauchen gar nicht berücksichtigt zu werden, weil sie nur zur Absperrung des Volumens dienen, und nicht, wie bei den früheren Thermometern, Druckhöhen sind.

Es ist bemerkenswerth, dass die Veränderungen der Construction, welche wir ersonnen, um dem Apparat die möglichste Schärfe und Empfindlichkeit zu verleihen, ebenso viel zur Vereinfachung der Formel und Berechnung beitragen.

Das Instrument ist geschlossen und vollkommen von dem äusseren Luftdruck unabhängig. Dadurch fallen die Quantitäten H und H_1 sammt den Klammern aus der Formel weg.

Wir haben das Differentialthermometer mit dem Luftthermometer combinirt, um die ausserordentliche Empfindlichkeit jenes Instrumentes auf dieses zu übertragen, aber dadurch, dass wir die Röhrenleitungen auf beiden Seiten des Manometers dasselbe Volum gaben, eliminirte sich der Einfluss der Temperaturschwankungen der Zimmerluft auf die in den Röhrenleitungen enthaltene Luftquantität.

Wir fanden es zweckmässig, sämmtliche Operationen, Calibrirung, Feststellung des 0-Punktes und Temperaturbestimmung bei einer und derselben Temperatur, + 15°, auszuführen. Dadurch wurde auch die Berechnung auf die einfache Formel III reducirt.

Die beiden Messröhren von verschiedenem Caliber, *B* und *C*, dienen, um dem Apparat eine grosse Schärfe bei nicht zu geringem Umfange zu geben. In *B* wird die hauptsächliche Ausdehnung der Luft gemessen. Das Quecksilberniveau wird hier immer auf einen der Theilstriche eingestellt (nie dazwischen), weil diese Einstellung leicht auszuführen und sehr genau ist. *D* dient, um die letzte Druckdifferenz

im Apparate auszugleichen, und um eine scharfe Ablesung des Volumens bis auf $^1/_{200}$ Ccm. zu ermöglichen. Der Apparat, welchen wir jetzt besitzen, hat einen Umfang von 250° bis 300° und erlaubt die Temperatur auf $^1/_{100}$ Grad festzustellen.

Ueber Maltose;

von

Dr. E. Meissl.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der k. k. landw. chem. Versuchsstation in Wien.)

Die Maltose wurde seit ihrer Wiederentdeckung bereits mehrfach untersucht; einige ihrer Eigenschaften sind eingehend studirt und beschrieben, andere dagegen, darunter manche der wichtigsten, immer noch mangelhaft bekannt. Diese Lücken wenigstens theilweise auszufüllen und damit einen weiteren Beitrag zur Kenntniss der in der Technik neben Sacharose und Dextrose die bedeutendste Rolle spielenden Zuckerart zu liefern, bezweckten die Arbeiten, über welche im Nachfolgenden berichtet werden soll.

Die zu meinen Untersuchungen verwendeten Präparate wurden von Soxhlet und mir gemeinschaftlich dargestellt und waren dieselben, welche Ersterem[1]) zu seinen Versuchen über das Verhalten der Maltose zu alkalischen Cu- und Hg-Lösungen, zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung und des Wassergehaltes gedient hatten, so dass betreffs der Darstellung und Reinigung auf das von Soxhlet Mitgetheilte verwiesen werden kann.

I. Das specifische Drehungsvermögen.

Ueber das specifische Drehungsvermögen der wasserfreien Maltose liegen mehrere Angaben vor, die sich zumeist

---

[1]) Soxhlet, das Verhalten der Zuckerarten zu alkal. Cu- und Hg-Lösungen, dies. Journ. [2] 21, 274.

auf mittleres gelbes Licht (Lampenlicht) beziehen. Nach Dubrunfaut[1]) ist die spec. Drehung der Maltose dreimal so gross, als die des Traubenzuckers. O'Sullivan[2]) fand $[\alpha]_r = 149{,}5-150{,}6$, E. Schulze[3]) $[\alpha]_r = 149{,}5$, Musculus und v. Mering[4]) $[\alpha]_r = 149{,}0$.

Die verschiedene Grösse der für $[\alpha]_r$ gefundenen Werthe ist zum Theil durch die Natur des zur Polarisation benutzten Lichtes bedingt. Die Uebergangsfarbe, d. i. die complementäre Farbe für mittleres gelbes Licht, entspricht keinem scharf bestimmbaren Strahl, und die darauf bezüglichen Ablenkungswinkel α_r fallen je nach der Wellenlänge des gerade zur Beobachtung verwendeten Lichtstrahls bald grösser, bald kleiner aus. Diese Unsicherheit vermeidet man sofort, wenn man sich einer Natriumflamme als Lichtquelle bedient; dann erhält man die Drehungswinkel α_D für den genau bekannten Strahl D, welche natürlich wegen der grösseren Wellenlänge dieses Lichtstrahls erheblich kleiner sein müssen, als die entsprechenden α_r.

Für Natriumlicht wurde die spec. Rotation der Maltose bis jetzt nur von E. Sundwik[5]) bestimmt, leider aber ist dessen Angabe ganz unbrauchbar, da der von ihm gefundene Werth für $[\alpha]_D$ das Resultat einer grundfalschen Berechnung ist, und solche Daten, die zur Richtigstellung nothwendig wären, aus seiner Publication nicht ersichtlich sind. Sundwik hat jedenfalls die Vorsicht versäumt, sich über den Gegenstand seiner Arbeit genügend zu orientiren, denn nur so konnte es ihm passiren, dass er in die Formel $\alpha_D = \frac{\alpha . 100}{l . c}$, die er offenbar zur Berechnung der spec. Drehung verwendete und in welcher α den abgelesenen Drehungswinkel, l die Länge der Röhre und c die Concentration, d. i. die Gramme

1) Gmelin-Kraut, 7, 770.

2) Journ. of the Chem. Soc. 10, 581 (1876).

3) Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1047.

4) Das Drehungsvermögen wurde mit einem Soleil-Duboscq'schen Apparat, also für die Uebergangsfarbe bestimmt. Zeitschr. für physiol. Chem. 2, 403.

5) Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, 427.

activer Substanz in 100 Cubikcentimetern bedeuten, anstatt c die Gewichtsprocente, d. h. die Menge activer Substanz in 100 Grm. Lösung einsetzte, und auf die Bestimmung der Concentration oder des spec. Gewichtes seiner Lösungen überhaupt vergass. Das Merkwürdigste ist aber, dass für 5 Lösungen, die von 13,6 bis 33,6 Gewichtsprocente H_2O-freier Maltose enthielten, auf Grund dieser falschen Calculation dennoch die gleiche spec. Drehung $[\alpha]_D = 150$ und ebenso gross, als früher O'Sullivan $[\alpha]_j$ fand, erhalten wurde. Anders gestaltet sich die Sache allerdings, wenn man das spec. Gewicht möglichst gleich starker Lösungen ermittelt und nachher aus Sundwik's Angaben der Gewichtsprocente die Concentration c berechnet und diesen richtigen Werth in die Gleichung einführt. Man findet dann, dass $[\alpha]_D$ zwischen 130,2 und 142,0 schwankt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

No.	Sundwik's Angaben.			Daraus richtig berechnet.	
	Gewichtsprocente.	α	$[\alpha]_D$	c	$[\alpha]_D$
I.	27,2	81°,43	150°,27	30,4	134,2
II.	13,6	40,47	150,00	14,4	142,0
III.	20,4	61,15	150,15	22,0	138,8
IV.[1]	33,6	110,56	149,96	38,7	130,3
V.	22,0	65,56	149,84	24,0	137,0

Die bedeutenden Differenzen unter den für die 5 Lösungen richtig berechneten Werthen von $[\alpha]_D$ liessen sich nur erklären, wenn man annähme, dass entweder die spec. Drehung der Maltose (entgegen allen bisher darüber bekannt gewordenen Erfahrungen) mit der Concentration in sehr unregelmässiger Weise und so bedeutend, wie fast bei keinem anderen activen Körper abnähme, oder aber, dass bei der Beobachtung der Drehungswinkel Fehler von mindestens 8° unterliefen. Derartige Abweichungen liegen freilich soweit ausser der zulässigen Grenze, dass deshalb die zweite An-

[1]) $l = 220$ Mm., sonst überall 200 Mm.

nahme ebenso unwahrscheinlich als die erste ist, und das räthselhafte Verhalten der 5 Lösungen noch zu deuten bleibt. Gegenüber den erwähnten Irrthümern wären etwaige Einwendungen, die sich gegen die Herstellung der Lösungen, Reinheit der Präparate etc. erheben liessen, völlig ohne Belang.

Ueber die von mir ausgeführte Bestimmung des Rotationsvermögens der Maltose und die wichtigsten meiner Versuchsresultate hat bereits Soxhlet[1]) vor nahezu zwei Jahren eine vorläufige Mittheilung gebracht. Damals hatte ich schon gefunden, dass $[\alpha]_D$ nahe an 139 beträgt und wenig durch die Concentration, stärker durch die Temperatur beeinflusst wird. Ferner, dass die Maltose eine bis dahin noch bei keiner Zuckerart beobachtete eigenthümliche Birotation zeigt, indem nämlich frisch bereitete Lösungen erheblich schwächer drehen, als gestandene oder erhitzte, während sonst bekanntlich meist das Gegentheil stattfindet. Später zeigte übrigens Schmöger[2]), dass unter gewissen Verhältnissen auch dem Milchzucker eine derartige Birotation eigenthümlich ist. Seither habe ich zahlreiche Polarisationen von Maltoselösungen ausgeführt, um die spec. Drehung so genau als möglich zu ermitteln. Zur Beobachtung gelangten 4 verschiedene Präparate in Lösungen, die von 5 bis 35 Gewichtsprocente Maltose enthielten. Präparat I aus 80 % Alkohol dreimal gestört umkrystallisirt, jedesmal mit Methylalkohol gewaschen. II. Voriges noch einmal aus Wasser umkrystallisirt. III. Einmal aus 80proc., 2mal aus Methylalkohol, schliesslich wieder aus 80proc. IV. Einmal aus 80proc., 3mal aus Methylalkohol umkrystallisirt. Nachdem es geradezu unmöglich ist, wasserfreie Maltose (die fast so hygroskopisch wie $CaCl_2$ ist) genau in ein Kölbchen einzuwägen, musste dieselbe lufttrocken abgewogen und jedesmal separat der Wassergehalt bestimmt werden. Das zu verwendende Präparat wurde möglichst fein gepulvert, auf flachen Uhrgläsern ausgebreitet, 24 Stunden an der Luft liegen gelassen, dann thunlichst gleichzeitig die eben gewünschte

[1]) A. a. O.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1915.

Menge in das Polarisationskölbchen und etwa 5 Grm. in ein Trockengläschen gebracht, beide Gefässe verschlossen und genau gewogen. Von diesen zwei Portionen wurde die letztere im Vacuum bei 100° (durchschnittlich 30 Stunden) bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und der hierbei gefundene Wassergehalt zur Berechnung der Menge der wasserfreien Maltose in der anderen benutzt. Die verschiedenen Präparate verloren beim Trocknen (rund) zwischen 5,1 bis 5,4 % Wasser. Die Substanz im Kölbchen wurde sofort nach dem Abwägen in etwa 30 Ccm. Wasser gelöst, nach frühestens 24 Stunden zur Marke aufgefüllt, die Lösung wieder gewogen und endlich gründlich gemischt. Davon diente ein Theil zur Bestimmung des spec. Gewichtes, der Rest zur Füllung der 200 Mm. langen Beobachtungsrröhre. Ein Filtriren der Lösungen war niemals nothwendig, da selbst die concentrirtesten wasserhell und klar waren. Das mit einer aufgeschliffenen Glasplatte verschliessbare Kölbchen, das Sprengel'sche Pyknometer, die Wasserbadröhre, sowie der Wild'sche Polaristrobometer waren dieselben, die ich früher zur Ermittelung der spec. Drehung der Lactose[1]) benutzte und seiner Zeit beschrieb. Das ganze Verfahren überhaupt war ein vollständig dem damals eingehaltenen analoges, mit der einzigen Ausnahme, dass zur Beobachtung des Drehungswinkels diesmal nur der Wild'sche Apparat in Anwendung kam, nachdem ich mir die Ueberzeugung von dessen unbedingter Zuverlässigkeit verschafft hatte.[2]) Die Beobachtungen geschahen bei Natriumlicht in zwei gegenüberliegenden Quadranten, gewöhnlich innerhalb der Kreisgrade + 0 bis + 45; um letzteres zu ermöglichen, musste der Nullpunkt manchmal weiter nach links verlegt werden.[3])

---

[1]) Das spec. Drehungsvermögen der Lactose, dies. Journ. [2] **22**, 97.

[2]) Für die Uebereinstimmung desselben mit anderen anerkannt guten Apparaten spricht unter Anderem die Thatsache, dass Hr. Prof. Tollens mit seinem Apparate für ein Dextrosepräparat $[\alpha]_D = 82,87$, und ich mit meinem für dasselbe $[\alpha]_D = 82,85$ fand. (S. dies. Journ. [2] **21**, 253.

[3]) Die Theilung geht von der Mitte eines jeden Quadranten aus, nach rechts und links bis 45°.

Die unten angegebenen Drehungswinkel sind die Mittel von wenigstens 5, meist an verschiedenen Tagen erhaltenen Serien zu je 10 Einzelablesungen. Die Differenz betrug bei letzteren nie mehr als höchstens 0,1°, während die Mittel von 10 im äussersten Falle um 0,05° verschieden waren. Zur Berechnung des spec. Drehungsvermögens diente die Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha\,(p+q)\,.\,1{,}00125}{p\,.\,d\,.\,l},$$

worin

α = der abgelesene Drehungswinkel;
p = Gramme activer Substanz (wasserfreie Maltose);
q = Gramme Wasser;
l = Länge der Beobachtungsröhre;
d = spec. Gewicht bei 17,5°;
1,00125 = Factor, um das spec. Gew. auf Wasser von 4° zu beziehen.

Die Resultate der einzelnen Versuche finden sich in nachstehender Tabelle verzeichnet.

No.	Qualität des Zuckers.	p	$p+q$	Spec. Gew. bei 17,5°.	α bei			
					15°	17,5°	25°	35°
1	III	2,3955	48,4263	1,01961	13,97	13,95	13,90	13,81
2	IV	4,7871	49,3608	1,03928	27,94	27,89	27,75	27,57
3	II	9,5462	51,1890	1,07777	55,62	55,53	55,23	54,90
4	I	9,5583	51,1897	1,07779	55,74	55,63	55,34	54,98
5	IV	10,1222	51,4282	1,08281	59,05	58,88	58,57	58,18
6	III	10,2445	51,4420	1,08309	59,67	59,62	59,26	58,86
7	III	18,4722	54,5589	1,14873	107,48	107,30	106,69	105,95
8	IV	19,0228	54,7913	1,15361	110,62	110,41	109,84	109,10
9	I	19,1743	54,8572	1,15500	111,55	111,37	110,80	110,05

No.	Gew.-proc. P	$[\alpha]_D$ bei							
		15°		17,5°		25°		35°	
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
1	4,95	138,67	138,86	138,46	138,62	137,97	137,91	137,08	136,96
2	9,70	138,79	138,77	138,54	138,53	137,84	137,82	136,95	136,87
3	18,65	138,56	138,61	138,33	138,37	137,57	137,66	136,75	136,71
4	18,67	138,68	138,61	138,40	138,37	137,68	137,66	136,79	136,71
5	19,68	138,70	138,59	138,30	138,35	137,59	137,64	136,66	136,69
6	19,91	138,50	138,58	138,39	138,34	137,55	137,63	136,61	136,68
7	33,86	138,35	138,33	138,12	138,09	137,33	137,38	136,38	136,43
8	34,72	138,26	138,31	138,00	138,07	137,29	137,36	136,37	136,41
9	34,95	138,34	138,31	138,11	138,07	137,40	137,36	136,48	136,41

Wie man ersieht, verringert sich die spec. Drehung mit steigender Concentration und Temperatur. Die Gesetzmässigkeit der Abnahme lässt sich bildlich leicht versinnlichen, wenn man einmal die für eine bestimmte Temperatur gefundenen specifischen Drehungen als Abscissen und die Gewichtsprocente wasserfreier Maltose als Ordinaten aufträgt und die Durchschnittspunkte verbindet, und das andere Mal die für eine bestimmte Concentration gefundenen Drehungen und die entsprechenden Temperaturen ebenso in ein Coordinatensystem zeichnet. In beiden Fällen liegen die Durchschnittspunkte der Abscissen und Ordinaten in geraden Linien, die beide, die erstere aber weniger als die zweite, gegen die Horizontale geneigt sind. Die spec. Drehung der Maltose nimmt also proportional ab, und zwar schwächer mit steigender Concentration, stärker mit der Temperaturerhöhung. Berechnet man aus diesen zwei Geraden eine allgemeine Formel, so gelangt man für eine Lösung, die *P* Gewichtsprocente wasserfreier Maltose enthält, bei der Temperatur *T* zu folgendem Ausdruck für:

$$[\alpha]_D = 140,375 - 0,01837\,P - 0,095\,T.$$

Genau genommen gilt diese Formel eigentlich nur für Lösungen, die von 5—35 Gewichtsprocente Maltose enthalten und bei Temperaturen zwischen 15—35°; ausser diesen

Grenzen blos unter der Voraussetzung, dass die Aenderung der spec. Drehung in demselben Verhältnisse fortschreitet. Setzt man unter diesem Vorbehalte $P = 100$, so erhält man das spec. Drehungsvermögen der wasserfreien reinen Maltose $A_D = 136,9$ bei 17,5°. Wie schon gesagt, muss α_D immer kleiner als α_γ sein. Die Grösse des Unterschiedes hängt ausser von der Wellenlänge des Lichtstrahls noch von der Dispersionskraft der activen Substanz ab. Ist diese ebenso gross wie die des Quarzes oder Rohrzuckers, so verhält sich $\alpha_D : \alpha_\gamma$ nach Broch (Quarz) $= 1 : 1,131$, nach Mongolfier (Rohrzucker) $= 1 : 1,129$, nach Weiss für Zuckerlösungen mit 5—19 Grm. in 100 Ccm. $= 1 : 1,034$. Am Schlusse meiner Untersuchungen habe ich mehrere Maltoselösungen mit dem Wild'schen und mit einem Jellet Cornu'schen Apparat mit Quarzkeilcompensation polarisirt und sehr nahe übereinstimmende Resultate erhalten. Daraus folgt, dass das Dispersionsvermögen der Maltose gleich oder nicht viel verschieden von dem des Quarzes oder Rohrzuckers ist. Wenn demnach bei 17,5° für eine 10proc. Maltoselösung $[\alpha]_D = 138,53$ ist, so ist nach Broch $[\alpha]_\gamma = 156,68$, nach Montgolfier $[\alpha]_\gamma = 156,4$, während der Weiss'sche Coëfficient $[\alpha]_\gamma = 143,24$ ergiebt. Zur oben abgeleiteten Gleichung wäre ferner noch zu bemerken, dass sich die durch den Temperaturfactor 0,095 ausgedrückte Erniedrigung des Rotationsvermögens aus zwei in demselben Sinne wirkenden Componenten zusammensetzt. Einerseits übt die Verminderung der Dichte mit steigender Temperatur, andererseits die Wärme an und für sich in Folge intramolecularer Veränderungen gleichzeitig einen Einfluss auf das Rotationsvermögen aus. Will man blos die Wirkung der Wärme an sich kennen-lernen, so muss die Dichte und der Ablenkungswinkel bei der nämlichen Temperatur bestimmt werden. Dies geschah in folgendem Falle:

Lösung No. IX der Tabelle auf S. 119.

Temp.	Spec. Gew.	α bei 17,5°	α bei 35°	$[\alpha]_D$	
				bei 17,5°	bei 35°
17,5	1,15503	111,37	110,05	138,11	136,48
35,0	1,1485	—	110,35	—	137,24

Als die Dichte und der Ablenkungswinkel bei 17,5° bestimmt wurden, resultirte $[\alpha]_D$ = 138,11; beobachtete man aber Dichte und Ablenkungswinkel bei 35°, so wurde $[\alpha]_D$ = 137,24. Wäre die Wärme ohne Einfluss auf das Drehungsvermögen, so hätte beide Male die gleiche spec. Rotation gefunden werden müssen. Die Differenz 138,11 – 137,24 = 0,87 entspricht also der für 35 — 17,5 = 17,5° blos durch die Wärme bedingten Abnahme.

Ein Grad Wärmezunahme verkleinert demnach durch intramoleculare Veränderungen allein $[\alpha]_D$ um 0,05 Drehungsgrade. Der Rest des Factors 0,095 entspricht dann der durch die Verminderung der Dichte bedingten Drehungsabnahme.

Die Maltose zeigt trotz der gegentheiligen Behauptungen Dubrunfaut's, sowie Musculus und v. Mering's[1]) die Erscheinung der Birotation, und zwar drehen frisch bereitete Lösungen bedeutend schwächer, als längere Zeit gestandene oder zum Kochen erhitzte. Diese Art der Birotation, die bis dahin bei keiner anderen Zuckerart bekannt war, wurde zuerst von mir an der Maltose constatirt. Eine genaue Bestimmung des ersten Drehungsvermögens ist unmöglich, weil sich dasselbe schon während des Lösungsprocesses ändert. Annähernd versuchte ich es auf folgende Weise zu ermitteln. Eine grössere Menge Maltose wurde mit kaltem Wasser geschüttelt, das ungelöste rasch abfiltrirt und die klare Flüssigkeit bei 15° polarisirt. Die ganze Manipulation nahm keine 5 Minuten in Anspruch. Hinterher liess sich dann die Concentration, wie weiter unten angegeben, finden. Auf solche Weise ergaben sich nachstehende Werthe:

No.	C	$[\alpha]_D$						
		Sofort.	Nach 1 Stde.	4 Stdn.	7 Stdn.	8 Stdn.	24 Stdn.	4 Tagen.
1	15,61	122,6	126,2	132,0	137,0	137,2	138,3	138,3
2	18,94	122,5	127,4	133,0	137,6	138,2	138,2	138,3
3	19,4	122,0	127,0	135,0	138,0	138,3	138,3	138,2
4	14,12	124,8	130,8	136,2	137,3	137,5	137,9	138,3

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, 405.

Wie hieraus hervorgeht, nimmt die Drehung anfangs sehr rasch, später langsamer zu und wird nach etwa 10 bis 12 Stunden constant. Durch Erhitzen tritt letzteres sofort ein. Da für die spec. Drehung in frisch bereiteten Lösungen zwischen 122—125 liegende Werthe gefunden wurden, so muss angenommen werden, dass das 1. Drehungsvermögen jedenfalls weniger als 122 beträgt und um etwa 18—20° niedriger als das zweite ist.

Zur Berechnung des Procentgehaltes P einer polarisirten Maltoselösung lässt sich die Gleichung anwenden:

$$P = \frac{A}{2B} \pm \sqrt{\frac{A^2}{4B^2} - \frac{100\alpha}{B.l.d}}\ ^{1)},$$

worin $A = 140{,}375 - 0{,}095\, T$, $B = 0{,}01837$ ist.

Die Concentration C, d. i. die Gramme wasserfreier activer Substanz in 100 Ccm. Lösung findet man bis auf ± 0,05 Grm. genau, wenn man die bei 17,5° abgelesenen Drehungsgrade mit 0,362 multiplicirt.

II. Einwirkung von verdünnten Säuren auf Maltose.

Alle Beobachter stimmen darin überein, dass die Maltose beim Kochen mit verdünnten Säuren in eine Zuckerart von höherem Reductionsvermögen, vermuthlich Dextrose, übergeht. Ob das Umwandlungsprodukt aber wirklich mit Dextrose identisch ist, erschien bis jetzt nicht genügend sichergestellt, es war darum geboten, sich vor Allem darüber Gewissheit zu verschaffen. Zu diesem Behufe wurden 100 Grm. Maltose mit 2 Lit. 3proc. Schwefelsäure durch 4 Stunden im Wasserbade erhitzt, hierauf nach Entfernung der SO_4H_2 durch Baryt filtrirt und zum Syrup eingedampft. Dieser schwach gelbliche Syrup erstarrte auf Zusatz einiger Traubenzuckerkrystalle nach kurzer Zeit und lieferte nach dem Waschen mit Methylalkohol gegen 95 Grm. krystall-

---

[1]) l in Decimetern,
d bezogen auf H_2O von 4°,
P wasserfrei.

wasserhaltigen Zucker, der nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol die spec. Drehung $[\alpha]_D = 53,1$, das Reductionsvermögen und das Aussehen der wasserfreien Dextrose hatte. Aus diesem Versuche lässt sich ferner schliessen, dass blos Traubenzucker gebildet wurde. Um zu entscheiden, wieviel Dextrose aus 100 Thln. Maltose entsteht, war es nothwendig, die Bedingungen festzustellen, unter welchen diese Umwandlung möglichst glatt und vollständig vor sich geht. Zu diesem Zwecke wurden je 2,5 Grm. krystallwasserhaltiger Maltose der Reihe nach mit je 125 Ccm. einer 1-, 2-, 3-, 5- und 10proc. SO_4H_2, 3- und 5proc. HCl, 5- und 10proc. Weinsäure verschieden lang ($^1/_2$—6 Stdn.) im Wasserbade auf 100^0 erhitzt, dann rasch abgekühlt, die Säure mit titrirter Natronlauge genau neutralisirt, schliesslich auf 250 Ccm. aufgefüllt und das Reductionsvermögen dieser nunmehr 1proc. Zuckerlösung mit Fehling'scher Flüssigkeit in bekannter Weise geprüft. Je mehr sich das Reductionsvermögen der mit Säuren behandelten Maltose dem des Traubenzuckers nähert, desto vollkommener muss die Umwandlung gelungen sein. 100 Ccm. der verwendeten Fehling'schen Lösung erforderten 81,9 Ccm. (= 0,777 Grm. wasserfreier Maltose) einer 1proc. Maltose- oder 47,5 Ccm. (= 0,475 Grm. wasserfreien Traubenzuckers) einer 1proc. Dextroselösung[1]) zur vollständigen Reduction. Die Concentration der Säure, die Erhitzungsdauer und die zur Zersetzung von 100 Ccm. Fehling'scher Solution nöthige Anzahl Ccm. der invertirten Zuckerlösung sind aus der auf S. 125 stehenden Tabelle ersichtlich.

Bei diesen Versuchen zeigte es sich bald, dass die Maltose der Wasseraufnahme unter dem Einflusse verdünnter Säuren einen ziemlichen Widerstand entgegensetzt. Während zur vollkommenen Inversion einer 1proc. Rohrzuckerlösung ein halbstündiges Erhitzen mit 1proc. Schwefelsäure mehr als genügt, wird unter denselben Verhältnissen etwa blos $^1/_5$ der Maltose in Traubenzucker übergeführt.

[1]) Unter 1proc. Lösung ist hier eine solche Lösung zu verstehen, die in 100 Ccm. 1 Grm. krystallwasserhaltige Maltose oder 1 Grm. wasserfreie Dextrose enthält.

No.	2,5 Grm. Maltose + 125 Ccm.	Erhitzgs-dauer in Stunden.	100 Ccm. Fehling werden reducirt durch Ccm.	No.	2,5 Grm. Maltose + 125 Ccm.	Erhitzgs-dauer in Stunden.	100 Ccm. Fehling werden reducirt durch Ccm.
1	Schwefelsäure, enthaltend % SO_4H_2: 1	½	73	17	Schwefelsäure, enthaltend % SO_4H_2: 3	3	48,2
2	2	½	66	18	3	3	48,2
3	2	1	57	19	3	3	48,3
4	2	2	51	20	3	3	48,2
5	2	3	49,5	21	3	4	48,5
6	2	4	49,5	22	10	1½	48,7
7	2	5	49,2	23	10[1]	3	48,4
8	2	6	48,4	24	5	2	48,3
9	3	½	63	25	5	3	48,6
10	3	1	54	26	Salzsäure, enthalt. % HCl: 3	1	48,8
11	3	2	48,9	27	3	2	48,4
12	3	3	48,0	28	3	2½	48,3
13	3	3	48,1	29	3	3½	48,5
14	3	3	48,2	30	5	2	48,6
15	3	3	48,2	31	Weinsäurelösung proc.: 5	3	68,6
16	3	3	48,3	32	10	3	65,6

Musculus und Gruber[2]) geben an, dass eine 5proc. Maltoselösung durch Kochen mit 2 % SO_4H_2 innerhalb 30 Minuten völlig in Traubenzucker übergeführt wird. Nach meinen Erfahrungen dagegen verwandelt sich unter diesen Bedingungen kaum die Hälfte der Maltose in Dextrose und genügt selbst ein 6stündiges Erhitzen mit 2 % SO_4H_2 nicht zur völligen Ueberführung. Um dies zu erreichen, muss man entweder noch länger kochen oder eine concentrirtere Säure anwenden. Die besten Resultate werden bei 3stündiger Einwirkung einer 3proc. Schwefelsäure erhalten. Unter allen anderen Verhältnissen bleibt entweder die Ueberführung unvollständig (schwächere Säure oder zu kurze Zeit) oder aber es wird, wie gezeigt werden soll, ein Theil des gebildeten Traubenzuckers weiter verändert (zu starke Säure oder zu lange Zeit). Energischer als gleich starke Schwefelsäure wirkt Salzsäure; doch ist es weniger vortheilhaft, diese anzuwenden, da

[1]) Anstatt 125 Ccm. blos 75 Ccm. 10proc. Säure.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, 181.

unter ihrem Einfluss auch der gebildete Traubenzucker rascher wieder zerstört wird, was sich schon aus der mehr oder weniger gelben Farbe der mit Salzsäure erhitzten Flüssigkeiten entnehmen lässt. Die entsprechenden schwefelsauren Lösungen bleiben farblos, mit Ausnahme der mit 10proc. Säure behandelten, welche einen geringen Stich in's Gelbe haben. Sehr schwach greift 5- oder 10proc. Weinsäure die Maltose an, durch 3stündige Einwirkung geht etwa blos die Hälfte in Dextrose über. Wie aus der Tabelle ersichtlich, erreichten aber selbst unter den günstigsten Bedingungen (Versuch No. 12—20) die mit Säuren erhitzten Flüssigkeiten, nicht das Reductionsvermögen einer 1proc. Dextroselösung. Zur Reduction von 100 Ccm. Fehling'scher Solution wurden anstatt 47,5 von 48,0 bis 48,3 im Mittel 48,2 Ccm. von der invertirten Lösung verbraucht, folglich aus 100 krystallwasserhaltiger Maltose blos von 98,3—98,9 wasserfreie Dextrose gebildet, während nach der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ die krystallwasserhaltige Maltose ohne Gewichtsveränderung in wasserfreie Dextrose übergehen sollte. Die Ursache, warum mehr invertirte Lösung verbraucht wurde, als die Theorie verlangte, konnte zunächst darin liegen, dass die durch die Neutralisation der Säure entstandenen Salze das Reductionsvermögen der Dextrose beeinflussen, oder dass mit der fortschreitenden Umwandlung der Maltose gleichzeitig eine theilweise Zerstörung der bereits gebildeten Dextrose einhergeht. Ob und in welchem Maasse dies thatsächlich des Fall ist, sollten folgende Versuche darthun. Je 100 Ccm. Fehling'scher Lösung wurden mit 2,5 Grm. NaCl (entsprechend beiläufig 1,5 Grm. HCl) oder 2,2 Grm. Na_2SO_4 (annähernd = 1,5 Grm. H_2SO_4) versetzt und mit reiner 1proc. Dextroselösung titrirt. Zur Reduction waren anstatt 47,5 47,6 und 47,7 Ccm. nothwendig. Der Einfluss so geringer Salzmengen ist demnach unbedeutend. Dagegen verbrauchte man nach Zusatz von 8 Grm. NaCl (= 5 Grm. HCl) schon 48,3 Ccm. Traubenzuckerlösung.[1])

---

[1]) Chlornatrium scheint das Reductionsvermögen stärker zu beeinflussen, als schwefelsaures Natron, wie denn auch nach Zusatz des

Ferner wurden je 2,5 Grm. wasserfreier Traubenzucker mit je 125 Ccm. einer 3proc. HCl oder SO_4H_2 drei Stunden lang erhitzt, abgekühlt, neutralisirt auf 250 Ccm. gebracht. Von der gelblich gefärbten salzsauren Lösung waren 48,5 Ccm., von der farblosen schwefelsauren blos 48,2 Ccm., also ebenso viel wie von einer gleich behandelten Maltoselösung zur Zersetzung von 100 Ccm. Fehling nöthig. Beide Male fand eine Dextrosezerstörung statt, ausgiebiger jedoch in der salzsauren Lösung. Endlich wurden noch je 2,5 Grm. wasserfreier Dextrose oder wasserhaltiger Maltose 3 Stunden mit je 125 Ccm. 3proc. SO_4H_2 erhitzt, die SO_4H_2 durch Baryt entfernt, filtrirt auf 250 Ccm. aufgefüllt. 100 Ccm. Fehling erforderten zur Reduction 48,3 der Dextrose- oder 48,2 der invertirten Maltoselösung; beide enthielten also dieselbe Menge Dextrose, während das theoretische Reductionsvermögen um die gleiche Grösse vermindert, mithin in beiden gleichviel Dextrose zerstört war. Aus diesen Versuchen geht auf's Deutlichste hervor, dass die Umwandlung der Maltose wirklich glatt nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_{12}H_{24}O_{12}$ vor sich geht, und dass die Verminderung des Reductionsvermögens der invertirten Lösung die Folge secundärer Processe ist, unter denen die Weiterveränderung der gebildeten Dextrose den ersten Rang einnimmt. Diese Zerstörung der Dextrose ist meiner Ansicht nach auch der Hauptgrund, warum Allihn[1]) fand, „dass in den späteren Stadien der Stärkeverzuckerung der Process immer langsamer verläuft, so dass eine vollständige Verzuckerung, wenn überhaupt unter den gegebenen Verhältnissen möglich, erst nach einer unverhältnissmässig langen Einwirkungsdauer erreichbar ist.“ Bei längerer Einwirkung der Säure, namentlich in höheren Temperaturen, und wenn schon der grösste Theil der Stärke verändert ist, wird ein Punkt erreicht, von dem an sich die Neubildung und Zerstörung des Zuckers

ersteren die tiefblaue Farbe der Fehling'schen Lösung in grünlichblau übergeht, während schwefelsaures Natron anscheinend keine Aenderung hervorruft.

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 96.

die Wage halten und sogar die letztere überwiegen kann, wie dies u. A. aus Versuch 5 und 6 Tab. 12[1]) hervorgeht, wo nach 16stündigem Erhitzen auf 114° weniger Zucker als nach 8stündigem gefunden wurde. Anfänglich wird sich begreiflicherweise die Zersetzung weniger bemerklich machen, theils weil überhaupt weniger Zucker dem Angriffe der Säure ausgesetzt ist, theils weil die Dextrosebildung die Zerstörung weit überwiegt. Jedenfalls liegt die Ursache der Verzögerung nicht allein und wahrscheinlich auch nicht hauptsächlich, wie Allihn meint, in der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen verdünnte Säuren.

III. Einwirkung von Chlor auf Maltose.

Hlasiwetz und Habermann[2]) erhielten durch Einleiten von Chlorgas in verdünnte Lösungen der Dextrose und Sacharose die Gluconsäure, aus Invertzucker und Sorbin die Glycolsäure, während Mannit gar nicht angegriffen wurde. Milchzucker lieferte auf ähnliche Weise die Lactonsäure. Um vielleicht einen Aufschluss über die Beziehungen der Maltose zu den anderen Zuckerarten zu erhalten, leitete ich durch eine Lösung von 100 Grm. Maltose in 1500 Grm. Wasser so lange Chlorgas (8 Tage), als noch eine Absorption wahrzunehmen war. Dann wurde das überschüssige Chlor durch Einleiten von Luft entfernt, die Flüssigkeit mit Silberoxyd versetzt, filtrirt, das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt und eingedampft. Hierbei resultirte ein gelb gefärbter, stark saurer Syrup. Ein Theil davon wurde verdünnt, mit kohlensaurem Kalk versetzt, filtrirt und wieder eingedampft. Nach 2—3 Monaten war sowohl an der freien Säure als am Kalksalz keine wesentliche Veränderung zu bemerken. Nun wurde behufs Reinigung auch noch der Rest der freien Säure in das Kalksalz übergeführt, Alles vereinigt mit Bleiessig versetzt. Hierbei entstand nur ein geringer Niederschlag, erst auf Zusatz von Ammoniak ein reichlicher. Der Bleiniederschlag gewaschen, mit Schwe-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **22**, 92.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **155**, 120 (1870).

felwasserstoff zersetzt, das Filtrat hiervon mit kohlensaurem Baryt gesättigt, lieferte das syrupöse Barytsalz, welches selbst nach $1^1/_2$ Jahren nicht krystallisirte. Das gleichfalls mit Schwefelwasserstoff behandelte Filtrat vom Bleiessigniederschlag ergab schliesslich blos eine geringe Menge eines sauer reagirenden braunen Syrups, der nicht weiter beachtet wurde. Die geplante nähere Untersuchung des Barytsalzes wurde durch einen Unfall, der den Verlust der ganzen Substanz zur Folge hatte, vereitelt. Weitere Untersuchungen über die Natur der Säure sind gegenwärtig im Zuge. Bis jetzt ist nur soviel festgestellt, dass die Oxydation der Maltose durch Chlor schwieriger als bei den meisten anderen Zuckerarten vor sich geht, und dass die dabei entstehende Säure weder mit Gluconsäure noch Glycolsäure identisch ist, da sowohl das Kalk- als das Barytsalz nur sehr schwer oder gar nicht krystallisiren, und ersteres überdies nicht durch Bleiessig gefällt wird.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich kurz in Folgendem zusammenfassen:

I. Das spec. Drehungsvermögen der Maltose wird mit steigender Concentration und Temperatur kleiner, und lässt sich für Natriumlicht in einer Lösung, die P Proc. wasserfreier Maltose enthält, bei T^0 durch $[\alpha]_D = 140,375 - 0,01837\, P - 0,095\, T$ ausdrücken.

II. Das Drehungsvermögen frisch bereiteter Lösungen ist um 15°—20° geringer, als das gestandener oder zum Kochen erhitzter.

III. Die Concentration, d. i. die Gramme wasserfreier Maltose in 100 Ccm. Lösung ergeben sich bis auf ± 0,05 Grm.[1]) genau durch Multiplication der unter Anwendung einer 200 Mm. langen Beobachtungsröhre bei 17,5° abgelesenen Drehungsgrade mit 0,362.

IV. Die Maltose setzt der Wasseraufnahme unter dem Einflusse von verdünnten Säuren einen etwa 5mal stärkeren Widerstand entgegen als Rohrzucker.

[1]) Vorausgesetzt, dass die Lösung zwischen 5 und 40 Grm. in 100 Ccm. enthält.

V. Die Ueberführung in Dextrose gelingt am besten bei dreistündigem Erhitzen mit 3 proc. Schwefelsäure.

VI. Hierbei wird nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_{12}H_{24}O_{12}$ sämmtliche Maltose in Dextrose verwandelt. Wegen der nebenher gehenden Zerstörung der zuerst gebildeten Dextrose werden aber für 100 Grm. krystallwasserhaltiger Maltose selbst unter den günstigsten Bedingungen blos 98,6 Grm. wasserfreier Dextrose in der invertirten Flüssigkeit gefunden.

VII. Chlor wirkt verhältnissmässig schwächer auf Maltose, als auf Dextrose oder Sacharose; die hierbei entstehende Säure ist verschieden von Glucon- und von Glycolsäure.

Wien, Laboratorium der k. k. landw.-chem. Versuchsstation, November 1881.

Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg;

von

H. Ritthausen.

V. Zusammensetzung der Eiweisskörper der Hanfsamen und des krystallisirten Eiweisses aus Hanf- und Ricinussamen.

In diesem Journal (Bd. 23, 481—485) theilte ich bereits mit, dass es mir gelungen war, aus den (vielfach als Viehfutter angewandten) Hanfsamen-Pressrückständen, sowie aus abgeschlemmtem Proteïnkörnermehl von Ricinussamen-Pressrückständen und aus Sesamkuchen krystallisirtes Eiweiss darzustellen. Zuerst erhielt ich dasselbe aus einer, durch Digeriren gepulverter Hanfkuchen mit 5procentiger, bis 40° erwärmter Kochsalzlösung und Filtriren im Warmwassertrichter bereiteten Lösung als gut krystallisirte Ausscheidung nach dem Erkalten; da ich jedoch nach diesem Verfahren stets nur mit kleinen Mengen des voluminösen Rohmaterials ar-

beiten konnte, schlug ich, um grössere Mengen Substanz zu gewinnen, den a. a. O. angegebenen Weg ein, der mehrere nur aus Proteïnkörpern bestehende Produkte ergab: 1) Niederschlag aus der Kochsalzlösung bei Zusatz von viel Wasser, 2) in 20proc. Kochsalzlösung unlösliche Proteïnsubstanz, 3) krystallisirtes Eiweiss aus 1) nach dem Drechsel'schen Verfahren zur Darstellung von krystallisirtem Eiweiss.[1]) Ich stellte ein Präparat auch mittelst Kaliwasser (1 KHO pro 1 Lit. Wasser) und Fällen der Lösung mittelst verdünnter Schwefelsäure dar. Die Analyse dieser vier Produkte schien mir nothwendig, um zu ermitteln, in wieweit dieselben in der Zusammensetzung von einander verschieden sind.

Alle Substanzen zur Analyse sind bei 125°—130° getrocknet angewendet worden; zur C- und H-Bestimmung verbrannte ich, um die Einschaltung eines mit Bleisuperoxyd gefüllten Röhrchens zwischen die analytischen Apparate zu ersparen, die Substanz gemischt mit 2—3 Grm. geglühtem chromsauren Blei im Porcellanschiffchen im Luft-, später Sauerstoffstrom oder auch nur mit chromsaurem Blei in bekannter Weise unter Vorlegung einer ca. 15 Cm. langen Schicht gekörnten CuO, und nach beendeter Verbrennung der Mischung mit chromsaurem Blei unter Ueberleiten von Sauerstoff, zuletzt Luft. N-Bestimmung nur nach Dumas. Den Aschegehalt ermittelte ich, wie immer bei Proteïnkörpern, durch vorsichtiges Glühen einer Mischung mit dem ca. 15fachen Gewicht fein gepulverten und frisch geglühten Tricalciumphosphats.

Trotzdem nun die Analysen mit der peinlichsten Sorgfalt ausgeführt wurden, ist es nicht gelungen, die erheblichen Differenzen im C- und H-Gehalt zwischen diesen und denen Grübler's von krystallisirtem Kürbiseiweiss zu beseitigen; ich erzielte constant ein und dasselbe Resultat.

A. Substanzen aus Hanfsamen.

1) Niederschlag aus der NaCl-Lösung durch Wasser.

0,2889 Grm. gaben CO_2 0,5376, H_2O 0,1767.
0,2911 „ „ „ 0,5412, „ 0,1798.

[1]) Grübler, dies. Journ. [2] 23, 97—136.

0,2497 Grm. gaben 40,59 Ccm. N bei 19,7° und 757 Mm.
1,0633 „ „ 0,066 Grm. $BaSO_4$ = 0,00906 Grm. S.
0,7300 „ „ 0,003 Grm. Asche.

2) In 20proc. NaCl-Lösung unlösliche Substanz von 1.

0,3294 Grm. gaben CO_2 0,6184, H_2O 0,2023.
0,2277 „ „ 37,0 Ccm. N bei 19,2° und 760,5 Mm.
0,9189 „ „ 0,055 Grm. $BaSO_4$ = 0,00755 Grm. S.
0,6026 „ „ 0,0016 Grm. Asche.

3) Krystallisirtes Hanf-Eiweiss.

a) 0,2829 Grm. gaben CO_2 0,5280, H_2O 0,1756.
b) 0,3228 „ „ „ 0,6031, „ 0,2007.
c) 0,3177 „ „ „ 0,5928, „ 0,1977.
d) 0,3084 „ „ „ 0,5826, „ 0,1996 (Verbrenn. nur mit chromsaurem Blei).
0,2222 „ „ „ 36,55 Ccm. N bei 21,2° u. 757 Mm.
0,2250 „ „ „ 37,25 „ „ „ 20,9° u. 757,5 Mm.
0,8563 „ „ „ 0,051 Grm. $BaSO_4$ = 0,007 Grm. S.
0,7816 „ „ „ 0,0009 Grm. Asche.

Als procentische Zusammensetzung berechnet sich für

	1.		Mittel.	2.
C	50,75	50,70	50,73	51,20
H	6,79	6,86	6,83	6,82
N	18,54		18,54	18,66
S	0,85		0,85	0,82
Asche	0,41		0,41	0,25

3. Krystallisirtes Eiweiss.

	a.	b.	c.	d.	Mittel (unter Ausschluss von d).
C	50,90	50,95	50,90	51,52	**50,92**
H	6,90	6,91	6,91	7,19	**6,91**
N	18,78		18,65	—	**18,71**
S		0,82			**0,82**
Asche		0,11			**0,11**

Für das 4., durch Behandlung mit Kaliwasser etc. erhaltene Präparat fand ich die Zusammensetzung:

0,2925 Grm. gaben CO_2 0,5447, H_2O 0,2043.
0,2500 „ „ „ 39,75 Ccm. N bei 19,2° und 764,5 Mm.
0,9261 „ „ „ 0,0622 Grm. $BaSO_4$ = 0,00854 Grm. S.
0,8157 „ „ „ 0,0065 Grm. Asche.

Procentisch:

C	50,79
H	6,98
N	17,92
S	0,92
Asche	0,796

Berechnung des Mittels auf aschefreie Substanz ergiebt:

	1.	2.	Kryst. Eiweiss. 3.	4.
C	50,94	51,33	**50,98**	51,19
H	6,85	6,84	**6,92**	6,97
N	18,62	18,80	**18,73**	18,06
S	0,85	0,82	**0,82**	0,92
O	22,74	22,21	**22,55**	22,86

Das krystallisirte Eiweiss unterscheidet sich in der Zusammensetzung, wie diese Zahlen darthun, nur sehr wenig von der Substanz 1 (Niederschlag durch Wasser in der Extractionsflüssigkeit mit NaCl-Lösung) und 2 (dem in 20proc. NaCl-Lösung unlöslichen Theil von 1) und sind die nicht erheblichen Differenzen wohl durch sehr geringe Gehalte von 1 an anderweiten Substanzen zu erklären; die Menge der in 20proc. Salzlösung unlöslichen Proteïnsubstanz ist übrigens nicht bedeutend.

Wie ich früher bereits angab, lieferten die grob gepulverten Haufkuchen 5 % krystallisirtes Eiweiss, fein gepulvert jedoch, nach späteren Bestimmungen 7,5 bis 8 pCt.

Die Menge des Niederschlages aus der Extractionsflüssigkeit mit 10proc. NaCl-Lösung durch Wasser betrug nach einem Versuch 8,75 pCt. (150 Grm. gaben 13,13 Grm. lufttrockne Subst.).

Mittelst Behandlung mit Kaliwasser etc. wurden nach $^1/_4$stündiger Einwirkung auf grob gepulvertes Rohmaterial 12,2 pCt. Proteïnsubstanz von der Zusammensetzung 4 erhalten.

Das Resultat der Verbrennung des krystallisirten Eiweisses mit chromsaurem Blei schloss ich aus später zu erörternden Gründen von der Bestimmung der mittleren Zusammensetzung aus.

B. Krystallisirtes Eiweiss aus Ricinussamen.

Ausführliche Untersuchungen über die Eiweisskörper der Ricinussamen und zahlreiche Analysen dieser Körper theilte ich schon vor längerer Zeit mit[1]); krystallisirte Proteïnsubstanz war indessen früher nicht dargestellt worden.

Ueber die Darstellung der letzteren aus dem von Ricinus-Pressrückständen mittelst Aether abgeschlemmten Proteïnkörnermehl (das ich wegen des Gehaltes an Krystalloiden als „Krystalloidmehl" bezeichnete) berichtete ich in diesem Journal (a. a. O.); hierzu muss nachträglich noch besonders hinzugefügt werden, dass der Eiweissniederschlag aus der Extractionsflüssigkeit (mittelst 10proc. Salzlösung in Zimmertemperatur gewonnen) nur durch Wasser gefällt, das Einleiten von CO_2, welches ich früher stets noch anwandte, unterlassen wurde. Die Menge des Niederschlages ist demzufolge nicht nur geringer, als bei Fällung unter Einleiten von CO_2, die Zusammensetzung ist auch eine andere, wie die Analyse des krystallisirten Eiweisses daraus und des in 20proc. Salzlösung unlöslichen Theils, dessen Menge sehr bedeutend ist, ergeben.

Das Proteïnkörnermehl enthielt 13,02 % N, entsprechend 72 % Proteïnsubstanz; davon lösten sich in 10proc. Salzlösung im Ganzen nur 28,0 pCt. und wurden durch Wasser und CO_2 nur 9,93 pCt. gefällt, durch Wasser allein weniger als 9 pCt.

Den beim Abschlemmen des Proteïnkörnermehls verbleibenden Rückstand fand ich reicher an Krystalloiden als dieses, und gab demzufolge der Salzlösungsextract davon eine erheblich grössere Menge durch H_2O und CO_2 fällbare Proteïnsubstanz, 18,2 pCt., während darin im Ganzen 36,0 pCt. gelöst waren.

Die aus den NaCl-Extracten: a) vom Krystalloidmehl, b) vom Aschenrückstande gefällten Proteïnkörper zeigten zwar ähnliche, doch nicht ganz übereinstimmende Zusammensetzung:

[1]) Pflüger's Archiv f. Physiol. 19, 15—53 (1878).

	a.	b.
C	52,05	51,31
H	6,83	6,90
N	18,57	18,43
S	0,96	0,97
O	21,59	22,39

b. erwies sich als geringhaltiger an Kohlenstoff, der Zusammensetzung des krystallisirten Ricinus-Eiweisses näherstehend als a. Leider war das Material zur Analyse b. grösstentheils verbraucht, so dass ich nicht mehr ermitteln konnte, ob es eine bessere Ausbeute an krystallisirter Substanz gegeben haben würde.

Da sich von der durch Wasser gefällten Proteïnsubstanz in 20proc. Salzlösung ein kleiner Theil nur löst, so war die Ausbeute an krystallisirtem Eiweiss, dessen Krystallformen dem regulären System angehören und identisch sind mit denen des Hanf-Eiweisses, gering.

Analyse des krystallisirten Ricinuseiweiss:

0,3276 Grm. gaben CO_2 0,6125, H_2O 0,2081.
0,2905 „ „ „ 0,5404, „ 0,1800.
0,2680 „ „ 43,6 Ccm. N bei 20,9° und 759 Mm.
0,2248 „ „ 36,6 „ „ „ 21,0° und 762,2 Mm.
0,8283 „ „ 0,0465 Grm. $BaSO_4$ = 0,0064 Grm. S.
0,7038 „ „ 0,0004 Grm. Asche.

Procentische Zusammensetzung:

			Mittel.	Aschefrei.
C	50,98	50,73	50,85	50,88
H	7,06	6,88	6,97	6,98
N	18,50	18,59	18,55	18,57
S	0,77		0,77	0,77
Asche	0,057		0,057	O 22,79

Die in der 20proc. Salzlösung unlösliche Substanz, gelöst in kalihaltigem Wasser filtrirt und mit wenig Schwefelsäure gefällt, war etwas reicher an C als der krystallisirte Körper; gefunden wurde:

			Mittel.	Aschefrei.
C	50,89	50,68	50,79	51,13
H	6,91	6,85	6,88	6,92
Asche	0,675	—	—	—

Sie kann als ein in Folge von Beimischung C-reicherer Proteïnkörper unlösliches krystallisirtes Eiweiss angesehen werden.

Krystallisirtes Hanf- und Ricinuseiweiss zeigen, wie sich aus den mitgetheilten Analysen ergiebt, eine so nahe Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, dass man beide für identische Materien ansehen muss, und wird diese Annahme durch die Gleichartigkeit der Krystallform, sowie durch das sonst gleichartige Verhalten zu Reagentien unterstützt; von dem krystallisirten Kürbiseiweiss scheint es jedoch verschieden zu sein, da dieses nach Grübler's Analysen[1]) über 2 pCt. C und 0,3 pCt. H, nach denen des Verf. 0,5 pCt. C mehr enthält, als das Produkt aus Hanf- und Ricinussamen:

	Krystallisirtes Eiweiss (aschefrei) aus			
	Kürbis-		Hanf-	Ricinussamen.
	n. Grübler.	Ritthausen.		
C	53,30	51,61	50,98	50,88
H	7,23	7,00	6,92	6,98
N	19,25	—	18,73	18,58
S	1,07	—	0,82	0,77
O	19,15	—	22,55	22,79

Bezüglich des Verhaltens zu Reagentien scheint mir besonderer Erwähnung werth, dass sich dieser Körper aus Hanf- und Ricinussamen in ziemlich concentrirtem Glycerin nach kurzer Zeit zu einer etwas opalisirenden Flüssigkeit vollständig auflöst und durch Verdünnung mit Wasser daraus nicht gefällt wird, vielmehr nur eine milchig trübe Lösung erzeugt; mit Glycerin durchtränkte Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop anfänglich durchsichtig und in scharfen Contouren, verschwinden aber bald in Folge der Auflösung im Glycerin, und grössere Mengen damit übergossen und oft durchgeschüttelt lösen sich innerhalb weniger Stunden ohne Rückstand auf. Leicht löslich ist die Substanz auch in Wasser von gewöhn-

[1]) A. a. O.

licher Temperatur, wenn die in verdünnter Salzlösung abgeschiedenen Krystalle mit Wasser bis zur Entfernung der Salzlösung gewaschen werden.

VI. Ueber die Zusammensetzung des krystallisirten Eiweisses aus Kürbissamen.

Die soeben mitgetheilten Resultate der Analyse von krystallisirtem Eiweiss aus Hanf- und Ricinussamen erregten, da anzunehmen war, dass es identisch mit dem von Grübler untersuchten Kürbiseiweiss sei und dieselbe Zusammensetzung besitze, Zweifel in ihre Richtigkeit und in die Brauchbarkeit der von mir zu C- und H-Bestimmungen von Proteïnkörpern stets angewandten Verbrennungsmethode; ich sah mich deshalb veranlasst, C- und H-Bestimmungen auch von dieser Substanz, die mir Hr. Dr. Grübler als von ihm selbst dargestelltes Präparat gesandt hatte, auszuführen unter Anwendung verschiedener Verbrennungsmethoden, um über die Berechtigung oder Grundlosigkeit meiner Zweifel in's Klare zu kommen.

Grübler fand, wie schon angeführt, für das mittelst Kochsalzlösung dargestellte krystallisirte Kürbiseiweiss den Gehalt an C und H, berechnet auf aschefreie Substanz, 53,30 pCt. C, 7,23 pCt. H und fast genau dieselben Mengen bei allen übrigen Präparaten; er verbrannte die Substanz „gemischt mit chromsaurem Blei, lagerte zwischen Kupferoxyd ein und verbrannte bei vorgelegten Kupferspiralen, zuletzt unter Zuleiten eines Sauerstoffstromes.“

Ich gebrauche zu C- und H-Bestimmungen stets den Glaser'schen Ofen, verbrenne in bekannter Weise im Schiffchen im Luft-, zuletzt Sauerstoffstrome, und wird die stets bei 125°—130° getrocknete Proteïnsubstanz mit ausgeglühtem fein gepulverten Tricalciumphosphat, oder Kupferoxyd oder 2—3 Grm. chromsaurem Blei gemischt und im letzteren Falle im Porcellanschiffchen verbrannt; die Länge der Schicht des gekörnten Kupferoxyds beträgt 33—36 Cm., die der vorzulegenden Rollen von Kupferdrahtnetz 13—15 Cm.; das die

Substanzmischung enthaltende Schiffchen wird, sobald das CuO bis zur dunklen Rothgluth erhitzt ist, bis auf 3 Cm. Abstand von diesem eingeschoben, hinter ihm, doch auch bis 3 Cm. Abstand, ein 5 Cm. langer Pfropf von platinirtem, mit feinem Platindraht umwickeltem Asbest, welcher nach dem Schliessen der Röhre sofort zum schwachen Glühen zu erhitzen ist. Die Erhitzung des Schiffchens geschieht mit der äussersten Vorsicht unter sehr langsam zunehmender Ausdehnung über alle Theile und sehr allmählicher Steigegerung der Temperatur, während der Luftstrom, ca. 60 Blasen pro Minute, darüber hinweggeht und die entstehenden flüchtigen Produkte fortführt; erst wenn die Entwicklung solcher unter den bezeichneten Umständen aufhört oder geringfügig erscheint, wird Sauerstoff zugeleitet, und die Erhitzung des Schiffchens, vom hinteren Ende anfangend, langsam bis zum sichtbaren Glühen gesteigert.

Die Resultate der Verbrennungen sind, wenn beim Erhitzen der Substanz mit Vorsicht verfahren wird, allezeit sehr befriedigend und genau, die Verbrennung ist eine vollständige, so dass niemals Produkte unverbrannt hindurchgehen oder graphitartiger, schwer verbrennlicher Kohlenstoff zurückbleibt oder auf dem CuO sich absetzt. Zum Beweis dafür kann ich auf die zahlreichen, von mir ausgeführten und veröffentlichten Analysen C-reicher Proteïnkörper: Glutenfibrin aus Weizen, Roggen, Mais, Gliadin aus Weizen und viele andere verweisen[1]), will hier noch einige C- und H-Bestimmungen, die ich zu verschiedener Zeit zur Prüfung des Verfahrens ausführte, erwähnen.

Milchcaseïn (bei 125° getrocknet):

0,2825 Grm. gaben CO_2 0,5453, H_2O 0,1752 (mit chromsaurem Blei gemischt verbrannt).

0,7091 „ „ 0,0173 Grm. Asche.

---

[1]) Z. B.:

	Glutenfibrin		Mucedin		Eiweiss
	v. Weizen,	Mais.	Weizen,	Roggen.	v. Kartoffeln.
C	54,31	54,69	54,11	53,67	53,77
H	7,18	7,51	6,90	6,95	7,30

0,2812 Grm. gaben CO_2 0,5421, H_2O 0,1798 (mit CuO gemischt verbrannt).

0,2812 „ „ 0,0052 Grm. Asche.

Dies ist procentisch:

			Aschefrei.	
C	52,29	52,27	53,60	53,58
H	6,89	7,10	7,06	7,24
Asche	2,44	1,85	—	—

Genau so wurde bisher die Zusammensetzung des Caseïns gefunden: 53,6 pCt. C und 7,1 pCt. H.

Rohrzucker (bei 100⁰ getrocknet):

0,3549 Grm. gaben 0,5510 Grm. CO_2, 0,1982 Grm. H_2O; d. i. procentisch:

		Berechnet.
C	42,34	42,10
H	6,21	6,43

Es scheint unnöthig, die Zahl der Beispiele zu vermehren, da die Zuverlässigkeit des Verfahrens allseitig erprobt ist.

Die Verbrennung des krystallisirten Kürbiseiweisses ergab nun folgende Resultate:

0,2798 Grm. gaben CO_2 0,5257, H_2O 0,1759.

0,3371 „ „ „ 0,6357, „ 0,2111.

Dies ist procentisch:

			Aschefrei (n. Grübler 0,18 % Asche)	
C	51,24	51,43	51,33	51,52
H	6,99	7,00	7,00	7,01

Da Grübler jedoch mit chromsaurem Blei verbrannt hat, schien es erforderlich, dasselbe Verfahren anzuwenden. Ich führte diese Verbrennungen mit jedesmal stark und anhaltend geglühtem chromsauren Blei zunächst in üblicher Weise aus, doch wurden die 10 Mm. weiten Röhren so lang gewählt, dass sowohl in den hinteren Theil der Röhren, als auch vor die Mischung mit Bleichromat und reinem Chromat, durch Asbestpfropfen abgetrennte Schichten gekörnten Kupferoxyds eingeführt werden konnten; gemischt wurde stets in der Röhre mit dem bekannten Mischdraht so, dass 1 Cm. Bleisalz substanzfrei blieb. Nach beendeter Verbren-

nung wurde, indem man die Spitze des ausgezogenen Endes im übergestülpten Kautschuckschlauch abbrach, bei voller Gluth der Röhre Luft durchgeleitet; dem Kaliapparat war deshalb noch ein mit Kalistückchen gefülltes U-Rohr angeschlossen.

Für mehrere Verbrennungen änderte ich dies Verfahren in der Weise ab, dass ich in die in voller Gluth befindliche Röhre, wenn die Gasentwicklung aufgehört hatte, statt Luft zuerst Sauerstoff einleitete, so lange dieser noch absorbirt wurde, alsdann dies Gas durch Luft verdrängte. Zu diesen Versuchen nahm ich Röhren von 84—86 Cm. Länge, so dass die vordere Schicht CuO bis auf 12 Cm., die hintere 8 Cm. verlängert werden konnte. In den Resultaten wurde damit nichts geändert.

Die Resultate dieser Bestimmungen sind:

a) bei Verbrennung in gewöhnlicher Weise:

1) 0,3178 Grm. gaben CO_2 0,6028, H_2O 0,2151.
2) 0,3172 „ „ „ 0,5956, „ 0,2069.
3) 0,3001 „ „ „ 0,5714, „ 0,1913.

b) bei Verbrennung mit Einleiten von Sauerstoff:

4) 0,3007 Grm. gaben CO_2 0,5685, H_2O 0,1934.
5) 0,3250 „ „ „ 0,6181, „ 0,2049.

Dies ist procentisch:

	a.			b.	
	1.	2.	3.	4.	5.
C	51,73	51,37	51,93	51,56	51,86
H	7,52	7,27	7,08	7,11	7,006
	Aschefrei (0,18 % Asche).				
C	51,83	51,46	52,02	51,65	51,95
H	7,53	7,28	7,09	7,12	7,02

Diese C-Bestimmungen erscheinen nun in der That meist etwas höher, als die bei Verbrennung im Schiffchen im Luft- und Sauerstoffstrom, welche 51,33 und 51,52 pCt. ergaben, während die H-Bestimmungen nur wenig differiren, doch ist das Plus an C nicht die Folge vollständigerer Verbrennung, sondern ungenügender Reinheit des chromsauren Bleies, das von Kali-

lauge absorbirbare Gase entwickelte (s. die nachfolgende Mittheilung); aber abgesehen hiervon wurde bei keiner Verbrennung ein C-Gehalt von 53,30 pCt. und ein H-Gehalt von 7,23 pCt. gefunden, vielmehr Gehalte von 51,52 pCt. C und 7,01 pCt. H, um 1,8 pCt. C und 0,22 pCt. H niedriger, als Grübler sie fand. Dagegen stimmen die von mir erhaltenen Resultate mit Barbieri's Analysen von amorphem Kürbiseiweiss[1]), welche 1) für einmal aus Salzlösung gefällte, 2) für zweimal gefällte und 3) für nach des Verf. Methode der Auflösung und Fällung von Proteïnstoffen aus Pflanzensamen dargestellte Substanz ergaben:

	1.	2.	3.
C	51,36	51,88	51,31
H	7,58	7,51	7,49

nahezu überein, und entsprechen sie ebenso der ziemlich constant gemachten Beobachtung, dass die N-reichen Eiweisskörper weniger C enthalten, als die N-armen.

Die analytische Untersuchung des krystallisirten Kürbiseiweisses dürfte ich damit für erledigt halten; ich verzichte aber auch darauf, Gründe für die so beträchtliche Verschiedenheit der analytischen Ergebnisse ausfindig zu machen und bemerke nur, dass das von Grübler gesandte und dargestellte Präparat gut krystallisirt war und rein zu sein schien.

VII. Ueber das Verhalten des chromsauren Bleies bei Verbrennungen und zu Sauerstoff.

Verbrennungen mit chromsaurem Blei gaben nicht selten grössere Mengen an C als die erwarteten, oder als sich nach der vermutheten Zusammensetzung der verbrannten Substanz berechnen; dass dies einem Gehalt an organischer Substanz oder Kohlenstoff, oder auch anderen, in der hohen Hitze flüchtigen und von Kalilauge absorbirbaren Stoffen zuzuschreiben ist, kann nicht bezweifelt werden; selbst geschmolzenes chrom-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 114.

saures Blei scheint nicht immer ganz frei davon zu sein. Ein derartiges käufliches Präparat z. B. gab bei Verbrennungen von Leucin aus pflanzlichen Eiweisskörpern um mehrere Procente zu hohe Zahlen und darnach für sich allein, nachdem es im Tiegel stark geglüht war, in einer Verbrennungsröhre bis zum Schmelzen erhitzt reichliche Mengen CO_2 und eine beträchtliche Erhöhung des Gewichts eines mit einem U-förmigen Chlorcalciumrohr verbundenen Kaliapparates. Auch das zu den Verbrennungen von krystallisirtem Hanf- und Kürbiseiweiss von mir benutzte käufliche, aus geschmolzenem Chromat dargestellte Präparat erwies sich nicht frei davon; für sich, nachdem es in vorgeschriebener Weise andauernd stark geglüht worden war, in der Verbrennungsröhre bis zum Schmelzen erhitzt, trübte sich das vorgelegte Barytwasser und bildete sich eine ziemlich dicke Haut eines festen Körpers.

Dass Glühen der Gemenge davon mit organischen Substanzen bis zum Sintern der Masse nicht genügt, um allen Kohlenstoff zu oxydiren, davon überzeugte ich mich durch folgenden Versuch: 100 Grm. ausgeglühtes chromsaures Blei wurden mit 0,6 Grm. Proteïnsubstanz gemischt, dann in kleinen Antheilen von etwa 30 Grm. im Tiegel allmählich, bis es zu schmelzen begann, erhitzt, sämmtliche derartig erhitzte Portionen im Mörser zerrieben und gemischt, darauf nochmals in gleicher Weise geglüht und dann zusammen in einer Verbrennungsröhre unter Zuleiten von O-Gas bis zur Schmelzung geglüht, so lange dies absorbirt wurde. Die Verbrennungsprodukte wurden im Chlorcalciumrohr und Kaliapparat aufgefangen, und gab der Kaliapparat eine Gewichtszunahme von 0,026 Grm., entsprechend 0,0071 Grm. C.

Ferner wurde die zu zwei Verbrennungen (ohne Sauerstoffzuleitung) gebrauchte Quantität des Chromats für sich in einer Röhre im O-Strome stark, bis zum Schmelzen geglüht; der Kaliapparat zeigte hiernach eine Gewichtszunahme von 0,0067 Grm. = 0,00183 Grm. C, für die Masse zu einer Verbrennung demnach 0,0009 Grm. C. oder bei Anwendung von 0,250 Grm. Substanz zu einer Verbrennung 0,36 pCt. C.

Das Sauerstoffgas wird von dem glühenden chromsauren Blei anfangs so vollständig absorbirt und gebunden, dass nur ab und zu eine Gasblase durch die vorgelegten Apparate hindurchgeht und dauert die Absorption so lange, bis die Masse damit gesättigt ist; in den angegebenen Versuchen war jedesmal mehr als 1 Lit. O-Gas gebunden worden, aber auch ungebrauchtes geschmolzenes Chromat absorbirt nicht unerhebliche Quantitäten, und ersetzt sich dabei der Verlust während der Schmelzung. Zufolge dieses Verhaltens wird es nicht nur vollständig regenerirt, sondern auch gereinigt, insofern Reste kohlenstoffhaltiger Substanzen vollständig oxydirt und entfernt werden, und ist daher besonders tauglich zu C- und H-Bestimmungen in organischen Körpern; daher erscheint es empfehlenswerth, das hierzu zu verwendende chromsaure Blei in allen Fällen vor dem Gebrauch im O-Strome auszuglühen. Da ich seit längerer Zeit schon Verbrennungen von Eiweisskörpern im Schiffchen etc. gemischt mit etwas chromsaurem Blei ausführte, konnte ich durch die Wägungen des damit beschickten Schiffchens vor und nach der Verbrennung vielfach constatiren, dass das Gewicht desselben unverändert blieb — von der Zunahme durch entstandene Schwefelsäure und Aschenbestandtheile abgesehen —, oder auch, wenn nicht regenerirtes, sondern gewöhnliches geschmolzenes Chromat angewendet worden war, etwas zunahm, wie die folgenden Beispiele darthun:

Gewicht des mit chromsaur. Blei beschickten Schiffchens und Glases		
vor	nach d. Verbr.	Zunahme.
15,6814	15,6930	+ 0,0116
15,8819	15,8810	— 0,0009
19,9760	19,9820	+ 0,006
16,0911	16,0990	+ 0,0089
16,1902	16,1938	+ 0,0036
15,2471	15,2502	+ 0,0031
19,7226	19,7274	+ 0,0052
19,9817	19,9817	0
20,5469	20,5470	+ 0,0001

Ueber das Diformin des Glycerins;

von

P. van Romburgh.[1])

Von den Ameisensäureäthern des Glycerins war bislang nur das Monoformin: $C_3H_5\left\{\begin{matrix}O(HCO)\\(OH)_2\end{matrix}\right.$ bekannt (Tollens und Henninger). Nach v. R. ist das Diformin in dem Rückstande, welcher bei Darstellung der Ameisensäure (nach Lorin) bleibt und vor der Weiterverarbeitung auf 140° erhitzt wurde, enthalten. Durch Schütteln mit Aether daraus extrahirt und der Destillation unter stark vermindertem Druck (20—30 Mm.) unterworfen, geht nahezu reines Diformin von der Zusammensetzung: $C_3H_5\left\{\begin{matrix}O_2(HCO)_2\\OH\end{matrix}\right.$ zwischen 163° und 166° über; dasselbe ist ein farbloses, neutrales Liquidum von 1,304 spec. Gew. (bei 15°).

Unter gewöhnlichem Druck erhitzt, beginnt das Diformin sich gegen 175° zu zersetzen; als Hauptprodukt resultirt ameisensaures Allyl; daneben bilden sich Allylalkohol, Ameisensäure, Wasser und Kohlensäure (welcher wenig Kohlenoxyd beigemengt ist).

Wahrscheinlich entsteht das Diformin, nicht das Monoformin, vorübergehend bei Darstellung der Ameisensäure (aus Glycerin und Oxalsäure). Mit Wasser zersetzt sich jenes sehr leicht in Glycerin und Ameisensäure. Entwässerte Oxalsäure wird durch Erhitzen mit Diformin glatt in Kohlensäure und Ameisensäure zerlegt.

---

[1]) Auszug aus Compt. rend. 93, 847.



[1]) Die dafür sprechenden Gründe vgl. ma
buch der Pflanzenphysiologie Bd. 1, S. 292.

Ue

Von de

nur das Mo

und Henni
Rückstande,
Lorin) blei
hitzt wurde,
extrahirt un
Druck (20—

formin von

schen 163°
trales Liqui

Unter g
sich gegen
ameisensaur
sensäure, W
oxyd beigem

Wahrsc
formin, vor
(aus Glyceri
jenes sehr le
Oxalsäure w
lensäure und

---

[1]) Auszu

Ueber das Vorkommen von Allantoïn und Asparagin in jungen Baumblättern;

von

E. Schulze und **J. Barbieri.**

Zur Ausführung der im Folgenden beschriebenen Untersuchung veranlassten uns einige Angaben, welche J. Borodin in seiner interessanten Abhandlung: „Ueber die physiologische Rolle und die Verbreitung des Asparagins im Pflanzenreiche" gemacht hat.[1]) Der genannte Forscher hat mittelst mikrochemischer Reactionen nachgewiesen, dass in den unter normalen Verhältnissen im Freien entwickelten Blattknospen vieler Holzgewächse Asparagin sich findet, theils in geringer, theils in reichlicher Menge, — dass ferner aber auch solche Gewächse, deren junge Triebe gewöhnlich kein Asparagin enthalten, zur Asparaginanhäufung zu bringen sind, indem man die mit Knospen besetzten Zweige vom Stamme abtrennt und sie in Wasser cultivirt; die Entfaltung der Knospen findet nun statt, während der Zufluss von Reservestoffen aus dem Stamme gehemmt ist, und unter diesen Umständen tritt Asparagin in denselben auf.[2])

Bekanntlich findet sich das Asparagin in vielen Keimpflanzen in bedeutender Menge, und es ist hier mit Bestimmtheit als ein Produkt der Eiweisszersetzung anzusehen.[3]) Man darf vermuthen, dass es in den Blattknospen der gleichen Quelle entstammt; diese Annahme ist denn auch von Borodin ausgesprochen und mit einer Reihe von Gründen gestützt worden.

In den Keimpflanzen treten neben Asparagin andere Amide (Glutamin, Leucin, Tyrosin u. s. w.) auf; es erschien uns wünschenswerth, zu prüfen, ob das Gleiche auch in den

---

[1]) Botanische Zeitung 1878, S. 802.

[2]) In Betreff der Erklärung, welche für diese Erscheinung zu geben ist, verweisen wir auf die Abhandlung Borodin's.

[3]) Die dafür sprechenden Gründe vgl. man bei Pfeffer, Handbuch der Pflanzenphysiologie Bd. 1, S. 292.

Blattknospen der Fall ist. Wir haben daher im Frühjahr 1879 einige Versuche mit Knospen der Birke (Betula alba), der Rosskastanie (Aesculus hippocastanum) und der gewöhnlichen, in Gärten und Anlagen als Zierbaum verbreiteten Platane (Platanus orientalis) angestellt.

Ueber die Art und Weise, in welcher wir das Untersuchungsmaterial behandelten, ist Folgendes zu bemerken: Die mit Knospen besetzten Zweige wurden im April von den Bänmen abgeschnitten; mit dem unteren Ende in Wasser gestellt und so bei Zimmertemperatur belassen, bis die aus den Knospen hervorbrechenden Sprossen kein Wachsthum mehr zeigten. Dann wurden diese Sprossen von den Zweigen abgetrennt und in einem geräumigen Trockenschranke bei mässiger Wärme ausgetrocknet.

Die aus diesem Material dargestellten Extracte lieferten, nachdem sie vom Eiweiss befreit und auf ein geringes Volum eingedunstet worden waren, in allen Fällen Krystalle, welche durch ihr Aussehen und ihr Verhalten[1]) sich als Asparagin zu erkennen gaben. Ein schönes Asparagin-Präparat erhielten wir aus den jungen Platanensprossen, von denen wir eine grössere Quantität verarbeiteten; Proben dieses Asparagins, welches zur Reinigung in die Kupferverbindung übergeführt und aus derselben vermittelst Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden worden war, dienten zur Bestimmung des Krystallwasser- und des Stickstoffgehalts:

1,1905 Grm. Substanz verloren beim Trocknen 0,1430 Grm. = 12,01 % Wasser.

0,2500 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,05626 Grm. NH_3 = 0,04630 Grm. N (vorgeschlagen wurde verdünnte Schwefelsäure; nach der Verbrennung wurde dieselbe mit Barytwasser zurücktitrirt).

		Gefunden.	Die Formel $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$ verlangt:
H_2O	=	12,01	12,00
N	=	18,52	18,67

---

[1]) Charakteristisch für Asparagin ist u. a., dass es beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Chlorammonium liefert, dass ferner nach dem Sättigen seiner wässrigen Lösung mit Kupferoxydhydrat eine sehr schwer lösliche hellblaue Kupferverbindung sich ausscheidet.

Die Kastanienknospen lieferten nur wenig Asparagin; ein mit verdünntem Weingeist dargestellter und durch Ausfällen mit Bleiessig gereinigter Extract lieferte aber, nachdem er bis zum Syrup eingedunstet worden war, neben Asparagin eine unkrystallinische Ausscheidung, welche sich unter dem Mikroskop als aus hyalinen Kugeln zusammengesetzt zeigte und im Aussehen dem ganz unreinen Leucin glich. Dieselbe wurde durch Abfiltriren auf einem Leinwandfilter und Abpressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge getrennt und sodann mehrmals aus ammoniakhaltigem Weingeist umkrystallisirt. Sie bildete nun nach dem Trocknen eine kreideweisse, von Wasser schwer benetzbare und in diesem Lösungsmittel in der Kälte nicht ganz leicht lösliche Masse, welche die Reactionen des Leucins gab. Beim Erhitzen im Röhrchen lieferte sie ein wolliges Sublimat, entwickelte in stärkerer Hitze den Geruch nach Amylamin und gab auch die Scherer'sche Leucinreaction. Ob diese Substanz aus Leucin allein oder aus einem Gemenge dieser Amidosäure mit Homologen bestand, konnten wir nicht entscheiden, da die davon gewonnene Menge zu gering war, um Analysen ausführen zu können.

Die im Vorigen mitgetheilten Versuchsresultate enthalten eine Bestätigung der von Borodin gemachten Angabe, dass in Blattknospen Asparagin auftritt; sie machen es ferner wahrscheinlich, dass neben demselben auch Amidosäuren der Leucinreihe sich bilden — ein Ergebniss, welches von vornherein zu erwarten war. Zu einem unerwarteten Resultat aber führte die weitere Untersuchung der jungen Platanensprossen; es fand sich in denselben neben Asparagin eine stickstoffreiche Substanz vor, welche sich als identisch mit einem Stoffwechselprodukt des thierischen Organismus, nämlich mit Allantoïn erwies.

Die Darstellungsweise dieser Substanz war einfach: Die lufttrocknen Platanensprossen wurden mit kochendem Wasser extrahirt, die Extracte mit Bleiessig versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand, die vom Bleiniederschlag ablaufenden Flüssigkeiten vermittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und dann bis auf ein geringes Volum eingedunstet.

Nach 12—24 Stunden krystallisirte die oben erwähnte Substanz aus, in der Regel gemengt mit Asparagin; doch fand sich das letztere hauptsächlich in den späteren Ausscheidungen vor, während die erste Krystallisation zuweilen fast frei davon war (namentlich dann, wenn die Extracte nicht zu stark eingedunstet worden waren). Die so erhaltenen Krystalle wurden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und sodann durch Umkrystallisiren gereinigt. Eine Trennung des Asparagins von der anderen, weit schwerer löslichen Substanz liess sich z. Th. schon durch fractionirte Krystallisation erreichen, ferner auch dadurch, dass man das Asparagin in die, bekanntlich selbst in heissem Wasser sehr schwer lösliche Kupferverbindung verwandelte. Zu diesem Zwecke wurde das Krystallgemenge in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Kupferoxydhydrat gesättigt, das bald sich ausscheidende Asparaginkupfer abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen. Das Filtrat lieferte, nachdem es vermittelst Schwefelwasserstoff vom gelösten Kupfer befreit worden war, nach dem Eindunsten auf ein geringes Volum Krystallisationen des dem Allantoïn gleichenden Stoffs, während die daneben noch vorhandene geringe Asparaginmenge in Lösung blieb. Ob das Asparagin vollständig entfernt worden war, liess sich leicht dadurch entscheiden, dass eine abgewogene Probe der zuvor über Schwefelsäure getrockneten Krystalle im Luftbade auf 100° erhitzt wurde; wenn keine Gewichtsabnahme mehr stattfand, so konnte kein Asparagin mehr vorhanden sein.[1])

Die so gewonnene Substanz krystallisirte in kleinen glänzenden Prismen, welche sich sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, fast gar nicht in Alkohol lösten und kein Krystallwasser enthielten. Zwei in ihren Resultaten übereinstimmende Löslichkeitsbestimmungen, welche unter Befolgung der von V. Meyer[2]) gegebenen Vorschriften ausgeführt wurden, ergaben, dass 1 Thl. der Krystalle zur

---

[1]) Bekanntlich krystallisirt das Asparagin mit 12 % Krystallwasser, während die Allantoin-Krystalle wasserfrei sind.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 186.

Lösung 186 Thle. Wasser von 22° bedurfte.[1]) Von Alkalien werden die Krystalle leicht aufgenommen; auf Zusatz von Essigsäure scheiden sie sich anscheinend unverändert wieder aus der Lösung ab. Die Elementaranalyse der Krystalle lieferte folgende Resultate:

C- und H-Bestimmungen:

1) 0,2282 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd unter Vorlegung von metallischem Kupfer 0,2578 Grm. CO_2 und 0,0855 Grm. H_2O = 30,75 % C und 4,16 % H.

2) 0,2415 Grm. Subst. gaben 0,2697 Grm. CO_2 und 0,0900 Grm. H_2O = 30,46 % C und 4,14 % H.

3) 0,2430 Grm. Subst. gaben 0,2715 Grm. CO_2 und 0,1010 Grm. H_2O = 30,47 % C und 4,62 % H.

Da eine vierte Wasserstoffbestimmung, zu welcher 0,2435 Grm. Substanz angewendet worden, noch etwas weniger Wasserstoff ergab, als die unter 1. und 2. aufgeführten Bestimmungen, nämlich 4,06 %, so ist anzunehmen, dass die unter 3. aufgeführte Wasserstoffbestimmung mit einem Fehler behaftet ist, und wir haben sie daher aus der weiter unten folgenden Zusammenstellung weggelassen.

N-Bestimmungen:

1) 0,3000 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas 98,5 Ccm. N bei 20° und 723 Mm. Bar. = 0,10793 Grm. oder 35,69 % N.

Zwei weitere Bestimmungen wurden nach der Will-Varrentrapp'schen Methode ausgeführt, deren Anwendung in diesem Falle als ganz unbedenklich bezeichnet werden kann.[2]) Bei der Verbrennung wurde verdünnte Schwefelsäure vorgeschlagen; dieselbe wurde mit Barytwasser zurücktitrirt. Wir erhielten folgende Zahlen:

2) 0,201 Grm. Substanz gaben 0,08638 Grm. NH_3 = 0,07114 Grm. oder 35,40 % N.

3) 0,150 Grm. Substanz gaben 0,06466 Grm. NH_3 = 0,05325 Grm. oder 35,50 % N.

		Gefunden.					Das Allantoin $C_4H_6N_4O_3$ enthält:
		1.	2.	3.	4.	Mittel.	
C	=	30,75	30,46	30,47	—	30,56	30,38
H	=	4,16	4,14	—	4,06	4,12	3,80
N	=	35,69	35,40	35,50	—	35,53	35,44
O	=	—	—	—	—	—	30,38

[1]) Nach Gmelin's Handbuch der Chemie 5, 377, löst sich 1 Thl. Allantoin in 160 Thln. Wasser von 20°.

[2]) Auch Baeyer hat sich dieser Methode bedient, um den Stickstoffgehalt von Harnsäurederivaten zu bestimmen (man vergl. Ann. Chem. Pharm. 130, 163).

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass unsere Verbindung die Zusammensetzung des Allantoïns besitzt; dass sie mit letzterem auch im chemischen Verhalten übereinstimmt, können die nachfolgenden Mittheilungen lehren.

Charakteristisch für Allantoïn ist erstens sein Verhalten gegen Quecksilbersolutionen und gegen ammoniakalische Silberlösung. Seine wässrige Lösung giebt noch in starker Verdünnung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen flockigen Niederschlag, während sie durch Quecksilberchlorid nicht gefällt wird; versetzt man sie mit Silbernitrat und darauf mit Ammoniak, so scheidet sich ein weisser Niederschlag von Allantoinsilber (= $C_4 H_5 Ag N_4 O_3$) aus, welcher unter dem Mikroskop als aus schimmernden Kugeln zusammengesetzt erscheint. Genau das gleiche Verhalten zeigten unsere Krystalle. Ihre wässrige Lösung wurde nicht durch Sublimat, wohl aber durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt; auf Zusatz von Silbernitrat und Ammoniak entstand ein weisser Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop in Kugeln erschien. Derselbe wurde, nachdem er abfiltrirt und getrocknet war, zur Silberbestimmung benutzt:

1) 0,2850 Grm. Substanz gaben 0,1150 Grm. metallisches Silber.
2) 0,2520 „ „ „ 0,1025 „ „ „

	Gefunden. 1.	2.	Die Formel $C_4 H_5 Ag N_4 O_3$ verlangt:
Ag	40,35	40,68	40,75

Durch Bleizucker, Bleiessig und Phosphorwolframsäure wurde unsere Verbindung ebenso wenig gefällt, wie gewöhnliches Allantoïn. Mit bromirter Natronlauge entwickelte sie langsam Stickstoff.

0,150 Grm. Substanz gaben bei wiederholtem Durchschütteln mit dem genannten Reagens im Knop'schen Azotometer 20,5 Ccm. N bei 17° und 725 Mm. Bar. (= 0,02267 Grm. oder 15,1 % N).[1]

Ein ganz gleiches Verhalten zeigte das gewöhnliche Allantoin.

0,150 Grm. davon gaben bei gleicher Behandlung 21,2 Ccm. Gas bei 22° und 724 Mm. Bar. (= 0,02289 Grm. oder 15,3 % N).

---

[1]) Wir liessen die Einwirkung so lange fortdauern, bis nach dem Umschütteln keine merkliche Vergrösserung der Gasmenge mehr zu bemerken war.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure liefert Allantoïn nach den Untersuchungen von Baeyer[1]) Harnstoff und Hydantoin. Aus der in geeigneter Weise behandelten Zersetzungsflüssigkeit krystallisirt das letztere grösstentheils aus, während der Harnstoff in der Mutterlauge bleibt, gemengt mit einer unkrystallinischen Säure (welche wahrscheinlich Allantursäure ist). Als wir eine Portion unserer Krystalle im Wasserbade mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzten, bis keine weitere Einwirkung mehr stattzufinden schien, sodann die Zersetzungsflüssigkeit nach der von Baeyer gegebenen Vorschrift von dem in Freiheit gesetzten Jod und von der überschüssigen Jodwasserstoffsäure befreiten und hierauf auf ein geringes Volum eindunsteten, krystallisirte nach einiger Zeit in kleinen Nadeln ein Körper aus, dessen Eigenschaften den für das Hydantoïn gemachten Angaben entsprachen.[2]) Er schmolz bei 216°[3]), zersetzte sich in höherer Temperatur unter Entwicklung weisser Dämpfe und des Geruchs nach Blausäure, und löste sich leicht in heissem Wasser zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit, welche mit Silbernitrat und Ammoniak einen weissen Niederschlag gab. Derselbe lieferte, nachdem er bei mässiger Wärme getrocknet worden war, beim Glühen 51,6 % Silber, während das Hydantoinsilber = $C_3H_3AgN_2O_2$ 52,2 % Ag enthält.

Die von diesem Produkte abgegossene Mutterlauge, welche den Harnstoff enthalten musste, gab auf Zusatz von Salpetersäure und von Oxalsäure krystallinische Niederschläge, welche im Aussehen mit den entsprechenden Harnstoffverbindungen übereinstimmten; insbesondere zeigte der durch Salpetersäure entstandene Niederschlag unter dem Mikroskop vollkommen die charakteristischen Formen des Harnstoffnitrats. Als wir den durch Oxalsäure entstandenen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **130**, 163.

[2]) Derselbe wurde durch Behandlung mit Bleioxydhydrat (nach Baeyer's Vorschrift) und durch Umkrystallisiren gereinigt.

[3]) In der ersten Arbeit Baeyer's ist angegeben, dass Hydantoin bei ungefähr 206° schmelze; nach späteren Angaben findet jedoch bei 206° nur Erweichen statt, während der Schmelzpunkt bei 216° liegt (man vgl. Fehling, Handwörterbuch der Chemie Bd. III, S. 719).

Niederschlag durch Erwärmen mit Kalkmilch zersetzten, die Zersetzungsflüssigkeit vermittelst Kohlensäure vom überschüssigen Kalk befreiten, das Filtrat eindunsteten, den Rückstand in Weingeist lösten und die weingeistige Lösung verdunsteten, blieb ein Körper zurück, welcher die Eigenschaften des Harnstoffs zeigte. Er krystallisirte in dünnen Prismen, war leicht löslich in Wasser und Weingeist, schmolz bei 130° und wurde durch bromirte Natronlauge unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt; seine wässrige Lösung gab mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen Niederschlag.

Auch beim Erhitzen mit Barytwasser liefert das Allantoïn Harnstoff.[1]) Das gleiche Verhalten zeigte die aus den Platanensprossen von uns abgeschiedene Stickstoffverbindung. Als wir dieselbe ungefähr eine Viertelstunde lang mit Barytwasser kochten, die Flüssigkeit sodann zur Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure behandelten und filtrirten, das Filtrat eindunsteten, den Rückstand in Weingeist aufnahmen, lieferte die so gewonnene Lösung Krystalle, welche in ihrem Habitus den gewöhnlichen Harnstoffkrystallen glichen und auch in ihren Reactionen (im Verhalten gegen Salpetersäure, Oxalsäure, unterbromigsaures Natrium und salpetersaures Quecksilberoxyd), sowie im Schmelzpunkt mit Harnstoff übereinstimmten. Beim Erhitzen im Glasröhrchen lieferten sie Biuret (nachgewiesen durch die Rothfärbung mit Natronlauge und Kupfersulfat). Als wir abgewogene Mengen der zuvor bei 100° getrockneten Krystalle in Wasser lösten, die Lösung nach Zusatz von etwas Kalilauge im Knop'schen Azotometer mit bromirter Natronlauge zusammenbrachten und die entwickelte Gasmenge bestimmten, erhielten wir folgende Zahlen:

1) 0,068 Grm. Substanz gaben 27,0 Ccm. Gas bei 16,5° und 728 Mm. Bar. = 23,92 Ccm. bei 0° und 760 Mm. Bar.

2) 0,0715 Grm. Substanz gaben 28,0 Ccm. Gas bei 16° und 730 Mm. Bar. = 24,94 Ccm. bei 0° und 760 Mm. Bar.

---

[1]) Daneben entstehen Parabansäure und Allantursäure, welche jedoch ebenso wie der Harnstoff bei weiterem Erhitzen zersetzt werden.

0,1 Grm. Substanz würde demnach im Mittel 35,0 Ccm. Gas bei 0° und 760 Mm. Bar. geliefert haben, während 0,1 Grm. reiner Harnstoff uns unter den gleichen Bedingungen im Durchschnitt 35,45 Ccm. N bei 0° und 760 Mm. Bar. lieferte.

Bei anhaltendem Erhitzen mit Barytwasser liefert das Allantoïn nach den Untersuchungen Baeyer's als Endprodukte Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure und Hydantoïnsäure, indem die zuerst entstandenen Produkte (Harnstoff, Parabansäure u. s. w.) einer weiteren Zersetzung anheimfallen. Bei gleicher Behandlung entwickelte unsere Stickstoffverbindung langsam Ammoniak, während in der Flüssigkeit ein weisser Niederschlag sich ausschied. Nachdem das Erhitzen bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung fortgesetzt worden war, wurde dieser Niederschlag auf einem Filter gesammelt und näher untersucht. Er enthielt neben kohlensaurem Barium ein in Salzsäure lösliches, durch Ammoniak wieder fällbares Bariumsalz, dessen Säure (mittelst Schwefelsäure aus der Bariumverbindung abgeschieden) das Verhalten der Oxalsäure zeigte. Sie krystallisirte in prismatischen Krystallen, welche bei 100° ihr Krystallwasser verloren und sublimirte bei stärkerem Erhitzen; ihre wässrige Lösung gab mit Chlorcalcium einen weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag, mit Eisenvitriol eine hellgelbe Fällung. Zur weiteren Bestätigung können die Zahlen dienen, welche die Bariumbestimmung in dem über Schwefelsäure getrockneten Bariumsalze lieferte:

1) 0,4165 Grm. Substanz gaben 0,4022 Grm. $BaSO_4$ = 0,23649 Grm. oder 56,78 % Ba.

2) 0,4210 Grm. Substanz gaben 0,4072 Grm. $BaSO_4$ = 0,2394 Grm. oder 56,86 % Ba.

	Gefunden. 1.	2.	Die Formel $C_2BaO_4 + H_2O$ [1] verlangt:
Ba =	56,78	56,86	56,38

Als das Filtrat von dem oben erwähnten, aus Bariumcarbonat und Bariumoxalat bestehenden Niederschlage durch

---

[1]) Nach Gmelin's Handb. d. Chem., Suppl. S. 306 enthält das lufttrockne oxalsaure Barium ein Molekül Krystallwasser, welches erst bei 150° entweicht.

Kohlensäure vom Baryt befreit und dann eingedunstet wurde, blieb ein Rückstand, welcher ein in Wasser sehr leicht lösliches Bariumsalz enthielt. Durch Alkohol wurde dasselbe aus seiner Lösung in weissen Flocken gefällt, welche sich bald zu einer zähen, den Gefässwänden anhaftenden Masse zusammenballten (ein Verhalten, welches den für das hydantoïnsaure Barium gemachten Angaben entspricht). Bei der Zersetzung durch Schwefelsäure lieferte dieses Bariumsalz eine in Prismen krystallisirende Säure; die Quantität, in welcher wir dieselbe erhielten, war jedoch nicht gross genug, um eine Analyse ausführen zu können.

Dass unsere Stickstoffverbindung bei der Zersetzung Oxalsäure lieferte, liess sich in noch bequemerer Weise zeigen, indem eine Probe derselben bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung mit Kalilauge gekocht, die Zersetzungsflüssigkeit mit Essigsäure übersättigt und sodann mit Chlorcalcium versetzt wurde; es entstand ein weisser, feinpulveriger Niederschlag, welcher die Eigenschaften des oxalsauren Calciums besass (er war unlöslich in Essigsäure, löste sich leicht in Salzsäure, wurde aus dieser Lösung durch Ammoniak wieder gefällt und verwandelte sich beim Glühen ohne Verkohlung in Calciumcarbonat).

Die Resultate der im Vorstehenden beschriebenen Versuche zeigen, dass die aus den Platanensprossen von uns abgeschiedene Stickstoffverbindung im chemischen Verhalten mit Allantoïn übereinstimmt; das Gleiche gilt aber auch für die Krystallform. Aus einer Untersuchung, welche Herr Prof. P. Groth in Strassburg gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Grünling auf unsere Bitte auszuführen die grosse Güte hatte, ergab sich, dass die Krystalle der genannten Verbindung in ihren Formen mit den von Dauber[1]) gemessenen Allantoïn-Krystallen vollständig übereinstimmten (ebenfalls mit einem Allantoin-Präparat unserer Sammlung, von welchem wir gleichzeitig eine Probe gesendet hatten). Der gefälligen brieflichen Mittheilung des Herrn Prof. Groth entnehmen wir noch folgende Einzelnheiten: Die Krystalle,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 71, 68.

welche stets nur an einem Ende der Symmetrieaxe entwickelt waren, zeigten folgende Flächen (man vergl. die untenstehende Figur, welche ein vergrössertes Bild der Krystalle giebt):

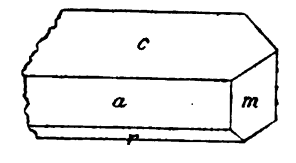
a = (100) ∞P∞,
c = (001) oP, r = (1̄01̄) P∞,
m = (110) ∞P.

Obgleich die Messungen wegen der Unebenheit und Kleinheit der Flächen nur approximativ waren, so ergab sich doch eine recht gute Uebereinstimmung mit den von Dauber erhaltenen Resultaten, wie die folgenden Zahlen zeigen:

	Dr. Grünling.	Dauber.
$a : c$ =	86°52′	86°42′
$c : m$ =	88 29	88 13
$a : m$ =	57 12	57 16
$a : r$ =	48 50	49 8
$m : r$ =	44 22	44 10

Die Krystalle sind spaltbar nach r, wie auch Dauber angiebt. Die optische Axenebene ist die Symmetrie-Ebene; auf c tritt eine Axe ca. 60° (scheinbar) nach vorn geneigt, die zweite auf a fast genau normal aus.

Gestützt auf die im Vorigen gemachten Mittheilungen können wir die aus den Platanensprossen gewonnene stickstoffhaltige Substanz mit völliger Sicherheit für identisch mit Allantoïn erklären.



Bekanntlich findet sich das Allantoïn in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe und im Harn saugender Kälber, bisweilen auch im Harn anderer Thiere und im menschlichen Harn, und lässt sich künstlich durch Oxydation der Harnsäure vermittelst Bleisuperoxyd darstellen. Die Thatsache, dass ein dem Harnstoff und der Harnsäure so nahe stehendes thierisches Stoffwechselprodukt auch im Pflanzenorganismus vorkommt, kann gewiss Interesse beanspruchen. Uebrigens würde diese Thatsache noch mehr auffallen müssen, wenn nicht in jüngster Zeit mehr Beispiele dafür bekannt geworden wären, dass Substanzen, welche man früher vorzugsweise als dem thierischen Organismus eigenthümlich zu

betrachten pflegte, auch in den Pflanzen sich finden: Wir wollen z. B. nur daran erinnern, dass nach den Untersuchungen von G. Salomon[1]), sowie von J. Reinke und H. Rodewald[2]) Xanthin, Hypoxanthin und Guanin im Pflanzenorganismus sich finden.

Wir haben den mit Allantoïn identischen Körper schon im Sommer 1879 aus Platanen erhalten, damals aber nur in so geringer Quantität, dass wir ihn nicht genauer untersuchen konnten. Erst im Sommer 1881 stellten wir ihn bei Verarbeitung einer grösseren Quantität von Platanensprossen in einer zur ausführlichen Untersuchung genügenden Menge dar. Alle in der früher beschriebenen Weise behandelten Platanensprossen, welche wir bis jetzt untersucht haben, lieferten uns Allantoïn, so dass wir diesen Stoff für einen constanten Bestandtheil solcher Sprossen ansehen können.

Auch im Extract aus jungen Platanenblättern, welche unter normalen Verhältnissen am Baume sich entwickelt hatten, lieferte uns Krystalle, welche durch ihr Verhalten sich als Allantoïn zu erkennen gaben. Sie lösten sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser; die wässrige Lösung wurde durch salpetersaures Quecksilberoxyd, sowie durch Silbernitrat und Ammoniak gefällt; der auf letzterem Wege erhaltene Niederschlag erschien unter dem Mikroskop in kleinen Kugeln und hinterliess beim Glühen 40,84 % Silber (während für Allantoinsilber die berechnete Menge 40,75 % beträgt). Die Quantität, in welcher wir diese Krystalle aus den jungen am Baum entwickelten Blättern erhielten, war jedoch eine procentig höchst geringe, und in einem zweiten Falle erhielten wir sogar keine Krystallisation, obwohl wir eine beträchtliche Menge von Blättern verarbeiteten.

Nicht unerheblich war dagegen die Allantoïn-Quantität, welche die an abgetrennten und in Wasser cultivirten Zweigen

---

[1]) Verhandlungen der physiolog. Gesellschaft in Berlin, Jahrg. 1880—81, No. 2 u. 3.

[2]) Untersuchungen aus dem botan. Laborat. in Göttingen. II. S. 47.

entwickelten Platanensprossen lieferten; diese Quantität schwankte bei den verschiedenen Portionen von 0,5 bis 1% der Trockensubstanz des Untersuchungsmaterials.[1]) Eine Quantität von 2 Kgrm. lufttrockner Platanensprossen, welche wir im Sommer 1881 verarbeiteten, lieferte uns 12—18 Grm. Allantoïn.

Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass durch die Art und Weise, in welcher wir die als Untersuchungsmaterial dienenden Platanensprossen sich entwickeln liessen, eine Anhäufung des Allantoïns bedingt wird. Dies könnte vielleicht dahin deuten, dass das Allantoïn ebenso wie das neben demselben auftretende Asparagin ein Produkt der Eiweisszersetzung ist; etwas ganz Bestimmtes lässt sich indessen über seine Entstehung bis jetzt nicht aussagen.

Ob das Vorkommen des Allantoïns im Pflanzenorganismus ein vereinzeltes, auf die Platanensprossen beschränktes ist, oder ob sich dieser Stoff auch in anderen Blattknospen, vielleicht auch in anderen Pflanzentheilen vorfindet, hoffen wir durch weitere Untersuchungen entscheiden zu können. Es ist vielleicht möglich, dass der genannte Stoff nur in vereinzelten Fällen sich in den Pflanzen anhäuft, sonst aber nur in sehr geringer Quantität auftritt, indem er einer raschen Umwandlung im Stoffwechsel der Pflanze unterliegt. Wenn dies der Fall ist, so müsste es erwünscht sein, eine Methode zu besitzen, vermittelst deren man auch solche Allantoïnmengen, welche aus den Extracten durch Krystallisation nicht mehr zu gewinnen sind, zur Abscheidung bringen kann. Da das Allantoïn sowohl durch salpetersaures Quecksilberoxyd, als auch durch Silbernitrat und Ammoniak fällbar ist, so liess sich von vornherein erwarten, dass vermittelst dieser Fällungsmittel das erwähnte Ziel zu erreichen sei. Dass dies in der That der Fall ist, lehrten uns einige Versuche, zu denen sich als geeignetes Object die Mutterlauge darbot, welche bei Verarbeitung der Platanenextracte

---

[1]) Der Gehalt solcher Sprossen an Gesammtstickstoff betrug 3,62% (berechn. auf die Trockensubstanz).

auf Allantoïn nach dem Auskrystallisiren des letzteren schliesslich zurückblieb. Diese Mutterlauge, welche schon einige Monate lang gestanden hatte, und eine dicke, braune Flüssigkeit darstellte, wurde mit Wasser verdünnt und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt, der so entstandene voluminöse Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das vom Schwefelblei ablaufende Filtrat neutralisirten wir mit Ammoniak, dampften es auf ein geringes Volumen ein und versetzten es mit Silbernitrat. Ein sofort entstandener Niederschlag wurde beseitigt. Das Filtrat gab beim Zutröpfeln von Ammoniak einen neuen Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das vom Schwefelsilber ablaufende Filtrat lieferte, nachdem es unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak auf ein geringes Volumen verdunstet worden war, in Wasser schwer lösliche Krystalle, welche sich durch ihr Verhalten als Allantoïn zu erkennen gaben.

Zum Beschluss unserer Mittheilungen wollen wir noch erwähnen, dass wir es nicht für überflüssig hielten, die Platanensprossen auch auf Harnstoff zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde eine Portion derselben mit Weingeist extrahirt, der Extract neutralisirt und im Wasserbade eingedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt, auf ein geringes Volumen eingedunstet und sodann mit concentrirter Salpetersäure versetzt. Es erfolgte aber auch bei längerem Stehen keine Ausscheidung von salpetersaurem Harnstoff. Ebenso wenig war eine solche zu bemerken, als die dickflüssige Mutterlauge vom Allantoïn mit Salpetersäure versetzt wurde.

Zürich, agriculturchem. Laboratorium des Polytechnikums, im December 1881.

Zur Kenntniss der Cholesterine;

von

Denselben.

Das Vorkommen von Cholesterin in Pflanzen ist bekanntlich zuerst von Beneke[1]) nachgewiesen worden; es gelang diesem Forscher im Jahre 1862, den genannten Stoff aus Erbsen abzuscheiden. Später wurde auch in anderen Samen und in anderen Pflanzentheilen Cholesterin aufgefunden; nach Hoppe-Seyler[2]) ist dasselbe wahrscheinlich ein constanter Bestandtheil entwicklungsfähiger pflanzlicher Zellen.

Man nahm früher an, dass zwischen dem aus Pflanzen und dem aus thierischen Substanzen gewonnenen Cholesterin keine Verschiedenheit bestehe. Vor einigen Jahren fand jedoch O. Hesse[3]), dass eine aus Calabarbohnen von ihm abgeschiedene cholesterinartige Substanz mit gewöhnlichem Cholesterin nicht identisch sei; denn dieselbe schmolz bei 132°—133°, also um 12°—13° niedriger, als das gewöhnliche Cholesterin, und stimmte auch mit letzterem im Drehungsvermögen nicht ganz überein. Hesse bezeichnet diese Substanz als Phytosterin. Die bei der Analyse derselben erhaltenen Zahlen passten auf die Formel $C_{26}H_{44}O$, welche für das gewöhnliche Cholesterin angenommen ist. Hesse hält es jedoch für richtiger, dem letzteren die Formel $C_{25}H_{42}O$ beizulegen; er erklärt demgemäss das Phytosterin für das nächsthöhere Homologe des Cholesterins.

Verschieden vom gewöhnlichen Cholesterin ist nach den Untersuchungen von J. Reinke und H. Rodewald[4]) auch ein im Protoplasma von Aethalium septicum vorkommendes Glied dieser Stoffgruppe. Dasselbe schmilzt bei 134°—134,5°; bei Bestimmung seines Drehungsvermögens wurde $[\alpha]_D = -27{,}24°$ bis $-28{,}88°$ gefun-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 122, 249.
[2]) Handb. d. physiol. u. pathol. chem. Analyse, 4. Aufl., S. 110.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 192, 175.
[4]) Das. 207, 229.

den[1]); ferner stimmte der Benzoësäure-Ester in seinem Aussehen nicht mit demjenigen des gewöhnlichen Cholesterins überein. Die Entdecker bezeichnen diesen Stoff als Paracholesterin; sie erklären im Gegensatz zu Hesse, bis auf Weiteres an der Annahme einer Isomerie der Cholesterine festhalten zu wollen.

Bei Untersuchung der Samen und Keimlinge der gelben Lupine (Lupinus luteus) fanden wir, dass dieselben einen nicht unbeträchtlichen Cholesteringehalt besitzen; und zwar liess sich das Cholesterin in allen Theilen der etiolirten Keimlinge nachweisen, nicht nur in den Cotyledonen, sondern auch im hypocotylen Glied und in der Wurzel, sowie in den verkümmerten Blättchen, welche an solchen Keimlingen sich entwickeln.[2]) Wir hielten es für der Mühe werth, dasselbe genauer zu untersuchen und zu prüfen, ob es ebenso wie die von Hesse, sowie von Reinke und Rodewald untersuchten Substanzen vom gewöhnlichen Cholesterin verschieden sei.

Die Gewinnungsweise war einfach. Die fein zerriebenen Lupinensamen und Lupinenkeimlinge[3]) wurden mit Aether extrahirt, die Extracte der Destillation unterworfen, der Rückstand einige Stunden lang mit weingeistiger Kalilauge am Rückflusskühler gekocht. Die so erhaltene Lösung wurde eingedunstet, der Rückstand mit Wasser angerührt und in einem Stöpselcylinder mit Aether durchgeschüttelt. Nachdem die ätherische Schicht sich geklärt hatte, wurde sie abgehebert, die rückständige wässrige Lösung noch einige Male in der gleichen Weise behandelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen unterwarfen wir der Destillation; der Rückstand wurde in einer möglichst geringen Menge von heissem Weingeist gelöst. Beim Erkalten krystallisirte das

---

[1]) In Lösungen verschiedener Concentration; als Lösungsmittel diente Chloroform.

[2]) Doch schienen diese Blättchen nur eine sehr geringe Menge davon zu enthalten.

[3]) Diese Keimlinge waren in grossen, mit reinem Flusssand gefüllten Kästen gezogen worden und ungefähr 2½ Wochen alt; sie wurden vor der Untersuchung bei gelinder Wärme getrocknet.

Cholesterin aus. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit etwas kaltem Weingeist gewaschen, sodann zwischen Fliesspapier abgepresst und an der Luft getrocknet.

Für die weitere Untersuchung wurde das aus den Samen erhaltene Produkt mit dem aus den Cotyledonen der Keimlinge gewonnenen vereinigt, da beide im Verhalten keine wesentliche Verschiedenheit zeigten; das aus den übrigen Theilen der Keimlinge dargestellte wurde dagegen getrennt untersucht. Wir bemühten uns nun zunächst, reine Substanzen zu gewinnen; ehe wir den dazu eingeschlagenen Weg darlegen, sind einige Vorbemerkungen zu machen.

Gesetzt auch, dass in dem nach der Verseifung noch in Aether löslichen Antheil des Aetherextract-Rückstandes neben Cholesterin keine anderen Substanzen vorkommen, welche gleichfalls in kaltem Weingeist schwer löslich sind[1]), so ist es doch noch nicht sicher, dass man nach dem zur Abscheidung der Cholesterine aus dem Rohmaterial von uns benutzten Verfahren chemisch einfache Substanzen erhält; denn es können mehrere Cholesterine neben einander vorkommen, und da dieselben — soweit bis jetzt bekannt ist — sämmtlich sehr schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Weingeist sind, so ist keine Aussicht vorhanden, dass man sie durch fractionirte Krystallisation aus diesem Lösungsmittel von einander trennen kann. So war es uns z. B. ganz unmöglich, das Gemenge von gewöhnlichem Cholesterin und Isocholesterin, welches wir aus dem Wollfett

[1]) Dass solche Substanzen vorhanden sein können, ergiebt sich aus den späteren Mittheilungen; es geht aber auch schon aus früheren Untersuchungen hervor. Nach König und Kiesow (Landw. Versuchsstat. Bd. 17, S. 1) enthält der Aetherextract aus manchen Pflanzen wachsartige Stoffe; die bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge aus denselben abgeschiedenen Alkohole gehen bei Behandlung der verseiften Masse mit Aether wie das Cholesterin in die ätherische Lösung über; falls dieselben in kaltem Alkohol schwer löslich sind, so müssen sie sich den in der oben beschriebenen Weise gewonnenen Cholesterinkrystallen beimengen. Man wird eine solche Beimengung in der Regel schon an dem Aussehen des Cholesterins erkennen können.

erhielten, auf dem angegebenen Wege zu zerlegen. Dagegen gelang es uns, die durch Zusammenschmelzen der genannten Substanzen mit Benzoësäure-Anhydrid dargestellten Benzoësäureäther von einander zu trennen. Als wir nämlich die ätherische Lösung derselben langsam verdunsten liessen, schied sich die Benzoësäureverbindung des gewöhnlichen Cholesterins in kleinen dicken Tafeln, diejenige des Isocholesterins in feinen Nadeln aus. Die letzteren liessen sich von den Tafeln abschlämmen. Durch Wiederholung dieser Operation und durch mehrfaches Umkrystallisiren gelang es, beide Aether rein zu erhalten.[1])

Es erschien uns zweckmässig, dieses Verfahren auch auf die Cholesterine der Lupinen anzuwenden — um so mehr, als dasselbe auch geeignet ist, jene Stoffe von Beimengungen zu befreien. Denn die Benzoësäureäther der Cholesterine sind in kochendem Weingeist und in kochendem Aceton nur schwierig löslich und bedürfen auch ziemlich grosser Mengen von kaltem Aether zur Lösung; sie lassen sich daher durch geeignete Behandlung mit den genannten Lösungsmitteln, sowie durch Umkrystallisiren aus denselben von allen leichter löslichen Beimengungen befreien.

Wir theilen in Folgendem zuerst das Ergebniss mit, welches wir bei dem aus den Samen und den Cotyledonen abgeschiedenen Produkt erhielten. Dasselbe wurde mit ungefähr dem gleichen Gewicht Benzoësäureanhydrid 36 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 180° bis 200° erhitzt, das Produkt unter Zusatz von etwas Weingeist zerrieben, sodann mit Weingeist ausgekocht, nach dem Erkalten auf ein Filter gebracht und mit Weingeist ausgewaschen. Die rückständige Masse lösten wir in Aether und überliessen die Lösung der langsamen Verdunstung. Es gelang uns auch bei wiederholten Versuchen nicht, auf diesem Wege Krystalle zu erhalten, welche denjenigen des aus gewöhnlichem Cholesterin dargestellten Benzoësäureäthers glichen; wir erhielten nur dünne glänzende Blättchen, welche unter dem Mikroskop als recht-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 7, 163.

winklige Täfelchen (meist doppelt so lang als breit) erschienen. Soweit wir es zu unterscheiden vermochten, war nur diese eine Art von Krystallen vorhanden. Wir sammelten dieselben auf einem Filter, wuschen sie mit etwas kaltem Aether und krystallisirten sie noch zweimal aus Aether um; dann zerlegten wir sie durch Erhitzen mit weingeistiger Kalilösung. Das daraus abgeschiedene Cholesterin wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe zeigte folgende Eigenschaften: Es war schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Weingeist, und krystallisirte aus diesem Lösungsmittel ähnlich dem gewöhnlichen Cholesterin, in dünnen glänzenden Blättchen. Dieselben enthielten Krystallwasser, welches bei 100° entwich; sie verwitterten aber auch schon beim Liegen an trockner Luft. Die entwässerte Substanz schmolz bei 136° bis 137°.[1]) Wenn eine Probe der Krystalle in Chloroform gelöst und die Lösung in einem kleinen Stöpselcylinder mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure durchgeschüttelt wurde, so nahm die letztere schön grüne Fluorescenz an, während die Chloroformschicht sich gelbbraun färbte; diese Färbung ging bei Luftzutritt langsam (schneller nach dem Ausgiessen der Flüssigkeit in eine Porzellanschale) in Roth, dann in Violett und Blau über; schliesslich trat Entfärbung ein. Die gleiche Farbenreaction giebt bekanntlich das gewöhnliche Cholesterin.[2]) Mit Eisenchlorid-haltiger Salzsäure auf einem Porzellantiegeldeckel vorsichtig bis zum Verdunsten der Flüssigkeit erhitzt, nahmen die Krystalle unserer Verbindung, ebenso wie diejenigen des gewöhnlichen Cholesterins eine violette Färbung an.

Das Drehungsvermögen unseres Präparates bestimmten

---

[1]) Den gleichen Schmelzpunkt besass das von Beneke aus Erbsen abgeschiedene Cholesterin.

[2]) Es wird gewöhnlich angegeben, dass die Lösung des gewöhnlichen Cholesterins in Chloroform beim Durchschütteln mit Schwefelsäure sofort eine purpur- oder kirschrothe Färbung annimmt. Durch Versuche, welche mit reinstem Cholesterin aus Wollfett und Gallensteinen angestellt wurden, haben wir uns aber überzeugt, dass bei beschränktem Luftzutritt und bei Anwendung von reiner concentrirter Schwefelsäure die Färbung anfangs eine gelbbraune ist.

wir in einem Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat. Eine Lösung in Chloroform, welche in 50 Ccm. 2,792 Grm. wasserfreie Substanz enthielt, drehte in 200 Mm. langer Röhre 11,75° nach links; demnach ist $[\alpha] D = - 36,4$.[1])

Wie sich aus den vorstehenden Mittheilungen ergiebt, unterscheidet sich unsere Substanz vom gewöhnlichen Cholesterin hauptsächlich in zwei Punkten; sie schmilzt um 8° bis 9° niedriger als das letztere, und ihr Benzoësäureäther hat ein abweichendes Aussehen. Insbesondere mit Rücksicht auf den ersteren Umstand glauben wir sie für verschieden von jenem Körper erklären zu müssen. Nur dann würde diese Schlussfolgerung nicht als berechtigt erscheinen, wenn unser Präparat durch isomere oder homologe Körper verunreinigtes und dadurch in seinem Schmelzpunkt erniedrigtes gewöhnliches Cholesterin gewesen sein könnte.[2]) Gegen eine derartige Annahme spricht aber der Umstand, dass wir beim Verdunsten der ätherischen Lösung des Benzoësäureäthers nicht Krystalle zu erhalten vermochten, welche im Aussehen mit dem Benzoësäureäther des genannten Cholesterins übereinstimmten.[3])

Für die Verschiedenheit unseres Präparates vom letzteren Körper spricht noch das Resultat einer zufällig von uns gemachten Beobachtung. Als wir eine Probe des genannten Präparates mit gewöhnlichem Cholesterin mengten und das Gemenge in heissem Weingeist auflösten, so krystallisirten beim Erkalten die gelösten Substanzen nicht in ihren gewöhnlichen Formen, sondern es schied sich ein Haufwerk kleiner Nadeln aus, welches mit blossem Auge betrachtet, nicht deutlich krystallinisch erschien. Da mehrere Versuche das gleiche Resultat ergaben, so können wir das-

[1]) Berechn. nach Tollens (Ber. Berl. chem. Ges. 9, 487 u. 616).

[2]) Wie wir früher gefunden haben, wird der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Cholesterins durch Beimischung von Isocholesterin erniedrigt. Ein Gemenge von gewöhnlichem Cholesterin und Isocholesterin kann aber die oben beschriebene Substanz keinenfalls gewesen sein: denn ein solches Gemenge krystallisirt nicht in Blättern.

[3]) Doch wollen wir auf diesen Umstand kein sehr grosses Gewicht legen, so lange nicht durch krystallographische Untersuchung eine Verschiedenheit der betreffenden Krystalle sicher nachgewiesen ist.

selbe nicht als ein zufälliges betrachten. Eine solche Aenderung im Aussehen der Krystalle könnte aber doch wohl nicht eingetreten sein, wenn unser Präparat (welches für sich allein ebenso wie das gewöhnliche Cholesterin stets in glänzenden Blättern krystallisirt) nichts anderes gewesen wäre als durch geringe Mengen eines isomeren Körpers verunreinigtes gewöhnliches Cholesterin.[1])

Vergleichen wir die Eigenschaften unseres Präparates mit denjenigen des Paracholesterins und des Phytosterins, so ergeben sich Unterschiede im Schmelzpunkt und im Drehungsvermögen, welche jedoch nicht gerade als sehr bedeutend bezeichnet werden können. Trotz dieser Unterschiede möchten wir nicht mit Bestimmtheit behaupten, dass die von uns untersuchte Substanz weder Paracholesterin noch Phytosterin war; die Gründe dafür werden noch später angegeben werden.

In derselben Weise wie das aus den Samen und den Cotyledonen dargestellte Cholesterinpräparat, wurde auch das aus der Wurzel und dem hypocotylen Glied der Keimlinge erhaltene behandelt. Wir verwandelten dasselbe durch Zusammenschmelzen mit Benzoësäureanhydrid in den Benzoësäureäther, und liessen denselben aus Aether krystallisiren. Wir erhielten ihn so in dünnen glänzenden Blättchen. Die Krystalle weren denjenigen des aus dem anderen Cholesterinpräparat erhaltenen Benzoësäureäthers sehr ähnlich, und wir erwarteten daher, dass auch das daraus abgeschiedene Cholesterin in seinen Eigenschaften mit jenem Präparat übereinstimmen würde. Dies war aber keineswegs der Fall; denn dasselbe schmolz erst bei 158°—159°, also um 22° höher, als das Cholesterin der Cotyledonen. Auch war das Drehungsvermögen ein anderes; eine Lösung in Chloroform, welche

---

[1]) Zu erwähnen ist noch, dass der Schmelzpunkt des obigen Gemenges ungefähr in der Mitte zwischen den Schmelzpunkten der beiden im Gemenge vorhandenen Cholesterine lag, dass ferner bei Vermengung von gewöhnlichem Cholesterin mit dem später beschriebenen, aus den wachsenden Theilen der Keimlinge abgeschiedenen Glied der Cholesteringruppe eine Aenderung im Aussehen der Krystalle nicht zu bemerken war.

in 20 Ccm. 1,0181 Grm. wasserfreie Substanz enthielt, drehte im Soleil-Ventzke'schen Apparat in 200 Mm. langer Röhre 15,5° nach links; daraus berechnet sich $[\alpha]D = -49,6$. Mit Chloroform und Schwefelsäure gaben die Krystalle eine intensive Farbenreaction, welche mit derjenigen des vorher beschriebenen Präparates, sowie des gewöhnlichen Cholesterins übereinstimmte. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

1. Wasserbestimmung: 0,878 Grm. der lufttrocknen Krystalle verloren beim Trocknen bei 100°—105° 0,0170 Grm. = 4,6 % H_2O (die Formel $C_{26}H_{44}O + H_2O$ verlangt 4,62 % H_2O.

2. C- und H-Bestimmung: 0,2030 Grm. wasserfreie Substanz lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,6227 Grm. CO_2 und 0,2160 Grm. H_2O.

	Berechnet für			
	$C_{24}H_{40}O$.	$C_{25}H_{42}O$.	$C_{26}H_{44}O$.	Gefunden.
C =	83,72	83,80	83,87	83,66
H =	11,63	11,78	11,83	11,82
O =	4,65	4,47	4,30	—

Die Resultate der Analyse stimmen, wie man sieht, mit den der Formel $C_{26}H_{44}O$ entsprechenden Zahlen annähernd überein, würden aber wohl noch besser auf eine der beiden C-ärmeren Formeln passen. Die Differenzen zwischen den, diesen drei Formeln entsprechenden C- und H-Procenten sind so gering, dass die Elementaranalyse keine Entscheidung darüber zu geben vermag, welche Formel die richtige ist.

Dass die im Vorigen von uns beschriebene Substanz weder mit gewöhnlichem Cholesterin, noch mit Paracholesterin und Phytosterin identisch sein kann, lässt sich mit Rücksicht auf die bedeutenden Unterschiede in den Schmelzpunkten mit Sicherheit behaupten; wir wollen dieselbe daher auch mit einem besonderen Namen belegen und sie bis auf Weiteres als Caulosterin[1]) bezeichnen.

Wenn wir nun aber die Frage aufwerfen, ob die beiden von uns untersuchten Cholesterinpräparate chemisch ein-

[1]) Weil sie im Stengel (caulis, griech. καυλος) der Keimlinge vorkommt.

fache Substanzen gewesen sind, so lässt sich darauf eine bejahende Antwort nicht unbedingt geben. Es ist ja nicht sicher, dass von diesen beiden Cholesterinen das eine ausschliesslich in den Cotyledonen, das andere ausschliesslich in den übrigen Pflanzentheilen sich vorfand; für wahrscheinlicher muss a priori die Annahme erklärt werden, dass dieselben innerhalb der Pflanze bis zu einem gewissen Grade gemengt waren, — dass ein wenig Caulosterin auch in den Cotyledonen, ein wenig von dem Cholesterin der letzteren auch in den wachsenden Theilen der Keimlinge sich vorfand. Vielleicht waren diese Beimengungen so gering, dass sie durch das von uns angewendete Reinigungsverfahren (Ueberführung der Cholesterine in die Benzoësäureäther und Umkrystallisiren der letzteren) entfernt worden sind. Vollständige Sicherheit lässt sich aber dafür nicht geben — um so weniger, als ja im Aussehen und im Verhalten der beiden Aether keine Verschiedenheit zu bemerken war. Es ist daher nicht als unmöglich zu bezeichnen, dass jedes der beiden von uns untersuchten Cholesterine noch durch eine geringe Menge des neben ihm in den Keimlingen vorkommenden isomeren oder homologen Körpers verunreinigt war, — dass wir demnach für Schmelzpunkt und Drehungsvermögen der genannten Substanzen etwas andere Zahlen gefunden haben würden, wenn es uns möglich gewesen wäre, unsere Präparate einer noch weiter gehenden Reinigung zu unterwerfen.

Bei dieser Sachlage lässt sich aber offenbar auch nicht mit Sicherheit behaupten, dass das aus den Cotyledonen von uns abgeschiedene Cholesterin eine vom Paracholesterin oder vom Phytosterin ganz verschiedene Substanz war. Es wäre ja z. B. möglich, dass die Verschiedenheit, welche unser Präparat im Drehungsvermögen vom Paracholesterin zeigte, nur dadurch bedingt wurde, dass ihm noch etwas von dem stärker drehenden Caulosterin beigemengt war.

Die aus unserer Untersuchung abgeleitete Schlussfolgerung, dass in den Lupinenkeimlingen zwei von einander verschiedene Cholesterine vorkommen, erleidet natürlich durch die im Vorigen besprochenen Umstände keine Einschränkung.

Wenn wir die im Vorigen mitgetheilten Thatsachen mit den Resultaten früherer Untersuchungen zusammenstellen, so ergiebt sich, dass bis jetzt fünf Glieder der Cholesteringruppe als selbständige Körper beschrieben worden sind, nämlich die folgenden:

1) gewöhnliches Cholesterin, bei 145°—146° schmelzend,
2) Phytosterin, bei 132°—133° schmelzend,
3) Paracholesterin, bei 134°—134,5° „
4) Caulosterin, bei 158°—159° „
(1–4: links drehend,)
5) Isocholesterin, bei 138°—138,5° „ rechts drehend.

Wenn man die Frage stellt, ob die im Vorstehenden aufgezählten Substanzen als chemisch einfache Körper betrachtet werden können, so lässt sich eine bejahende Antwort wohl am zuversichtlichsten für das gewöhnliche Cholesterin geben. Den Beweis dafür liefert schon die Thatsache, dass man aus verschiedenartigem Material (Gallensteinen, Gehirn, Wollfett u. s. w.) Präparate dieses Körpers erhalten hat, welche im Schmelzpunkt und in ihren sonstigen Eigenschaften mit einander übereinstimmten. Ein weiterer Beweis liegt in den Eigenschaften des zugehörigen Benzoësäureäthers. Bei langsamem Verdunsten seiner ätherischen Lösung krystallisirt derselbe, wie schon früher angegeben wurde, in kleinen dicken, wohl ausgebildeten Tafeln. Ueber die einheitliche Natur dieser Krystalle kann kaum ein Zweifel obwalten. Man kann diese Verbindung, wie früher von uns gezeigt worden ist, zur Reindarstellung des gewöhnlichen Cholesterins und zur Trennung desselben von isomeren Körpern benutzen. Eine auf solche Weise gereinigte Probe des Cholesterins aus Wollfett schmolz bei 146°. Den gleichen Schmelzpunkt fanden wir für eine in derselben Weise behandelte Cholesterinprobe aus Gallensteinen.

Um die Frage zu entscheiden, ob das aus dem Wollfett von uns abgeschiedene Isocholesterin ein chemisch einfacher Körper oder ein Gemisch von mehreren, in ihren Eigenschaften einander ähnlichen Isomeren sei, haben wir schon vor längerer Zeit einige Versuche angestellt, zu

denen wir als Material das Gemenge von Cholesterin und Isocholesterin benutzten, welches wir bei Zerlegung einer grösseren Quantität von Wollfett[1]) erhielten. Dieses Gemenge wurde durch Zusammenschmelzen mit Benzoësäureanhydrid in den Benzoësäureäther verwandelt. Wir brachten die letzteren in einen Kolben, gossen Aether in solcher Menge auf, dass nur ein Theil des Kolbeninhalts gelöst werden konnte, ersetzten die so entstandene ätherische Lösung nach einiger Zeit durch frischen Aether und fuhren damit fort, bis das ganze Quantum der Benzoësäureäther in Lösung gegangen war. Die so erhaltenen ätherischen Lösungen theilten wir in zwei Portionen (a und b); Portion a enthielt den zuerst in Lösung gegangenen Antheil der Substanz, Portion b dagegen denjenigen, welcher sich zuletzt gelöst hatte. Jede dieser Portionen wurde nun für sich auf Isocholesterin verarbeitet. Zu diesem Zweck liessen wir die ätherischen Lösungen langsam verdunsten, trennten die ausgeschiedenen nadelförmigen Krystalle des Benzoësäure-Isocholesteryläthers durch Schlämmen von den tafelförmigen Krystallen, in welchen die Benzoylverbindung des gewöhnlichen Cholesterins sich ausgeschieden hatte, und reinigten die ersteren durch mehrfaches Umkrystallisiren, anfangs aus Aether (worin sie schwerer löslich sind, als die entsprechende Cholesterylverbindung), später aus einem Gemisch von Aether und Aceton. Sodann zerlegten wir sie durch Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge. Die so gewonnenen zwei Isocholesterinpräparate (welche in ihrem Aeusseren gar keine Verschiedenheit von einander zeigten) wurden auf ihren Schmelzpunkt und ihr Drehungsvermögen untersucht. Es ergaben sich folgende Resultate:

1) Das aus Portion a dargestellte Präparat schmolz bei 137°. Eine ätherische Lösung, welche in 100 Ccm. 7,344 Grm. Substanz enthielt, drehte im Soleil-Ventzke'schen

---

[1]) Dasselbe war gewonnen aus sogenannter pechschweissiger Schafwolle, welche sehr fettreich ist. Die bei Untersuchung dieser Wolle erhaltenen Resultate haben wir im Journ. f. Landw. (1879, S. 125) veröffentlicht, und bei dieser Gelegenheit auch die Resultate der oben besprochenen Versuche schon erwähnt.

Polarisationsapparat in 200 Mm. langer Schicht 25,5° nach rechts; daraus berechnet sich $[\alpha] D = + 60,0^{0}$.

2) Das aus Portion b gewonnene Isocholesterinpräparat schmolz bei 138°. Eine ätherische Lösung, welche in 100 Ccm. 6,435 Grm. Substanz enthielt, drehte in 200 Mm. langer Schicht 22° nach rechts; demnach ist $[\alpha] D = + 59,1^{0}$.

Aus den Resultaten dieser Versuche ist zu schliessen, dass der von uns als Isocholesterin bezeichnete Körper nicht ein Gemenge von zwei oder mehreren Isomeren oder Homologen sein kann. Anderenfalls hätten doch wohl die durch fractionirte Krystallisation getrennten Portionen des nadelförmigen Benzoësäureäthers bei der Zerlegung Substanzen liefern müssen, die im Verhalten stärker differirten.

Was die aus Pflanzen abgeschiedenen Cholesterine betrifft, so lässt sich für diese jedenfalls nicht mit gleicher Sicherheit wie für das gewöhnliche Cholesterin und für das Isocholesterin behaupten, dass die zur Untersuchung gelangten Präparate chemisch einfache Substanzen waren. Die Gründe dafür ergeben sich aus unseren früheren Mittheilungen.[1]) Doch muss es mindestens zwei verschiedene vegetabilische Cholesterine geben. Denn gesetzt auch, dass dem Phytosterin, dem Paracholesterin und dem aus den Cotyledonen der Lupinenkeimlinge von uns abgeschiedenen Glied der Cholesteringruppe dieselbe Substanz zu Grunde läge, so würde diese doch ohne Zweifel verschieden sein von der aus den wachsenden Theilen der Lupinenkeimlinge von uns abgeschiedenen Substanz, welche wir im Vorigen mit dem Namen Caulosterin bezeichnet haben.

Von den früher aufgeführten Cholesterinen geben die vier ersten starke Farbenreaction mit Chloroform und Schwefelsäure.[2]) Für das Isocholesterin haben wir früher

---

[1]) Wir bemerken dazu, dass wir die von uns untersuchten vegetabilischen Cholesterine nicht in solcher Quantität zur Verfügung hatten, dass wir mit denselben den gleichen Versuch hätten anstellen können wie mit dem Isocholesterin.

[2]) In seiner ersten Abhandlung hat Hesse für das Phytosterin nicht usdrücklich angegeben, dass es diese Reaction giebt; er macht aber

angegeben, dass dasselbe diese Reaction nicht giebt. Indessen ist dazu zu bemerken, dass man eine geringe Färbung erhält, wenn man nicht zu wenig Substanz anwendet und das Durchschütteln mit Schwefelsäure lange genug fortsetzt; die Chloroformschicht nimmt dann gelbliche Färbung an und beim Ausgiessen derselben in eine offene Schale bemerkt man einen Uebergang der Färbung in Roth und Violett. Die Reaction tritt so auf, als ob dem Isocholesterin noch eine höchst geringe Menge von gewöhnlichem Cholesterin beigemengt wäre. Um ein von letzterem ganz freies Isocholesterinpräparat zu gewinnen, wurde eine Portion des Benzoësäure-Isocholesteryläthers, welche schon mehrfach aus Aether umkrystallisirt und vom Cholesteryläther jedenfalls schon fast vollständig befreit war, noch zehnmal aus einem Gemisch von Aceton mit etwas Aether umkrystallisirt (wobei wir Sorge trugen, die erhaltenen Krystalle jedesmal durch Waschen mit kaltem Aceton und Abpressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge zu befreien), dann durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zerlegt. Das so gewonnene, noch zweimal aus dem Aceton umkrystallisirte Isocholesterin gab aber, wenn es in nicht zu geringer Menge angewendet wurde, gleichfalls bei längerem Durchschütteln mit Chloroform und Schwefelsäure eine schwache Färbung (und zwar ungefähr in der gleichen Stärke, wie ein weniger sorgfältig gereinigtes Präparat).

Ein anderer Versuch wurde in folgender Weise angestellt: Eine Isocholesterinprobe, welche schon an und für sich als annähernd rein angesehen werden konnte, wurde durch Zusammenschmelzen mit Benzoësäureanhydrid wieder in den Benzoësäureester verwandelt. Der letztere wurde zuerst mit Weingeist ausgekocht, dann zweimal aus Aether, hierauf zweimal aus Aceton umkrystallisirt, endlich durch alkoholische Kalilauge zerlegt, das daraus abgeschiedene Isocholesterin noch mehrmals umkrystallisirt. Auch dieses Präparat gab noch eine schwache Farbenreaction mit Chloroform und Schwefelsäure.

---

diese Angabe in einem in den Ann. Chem. 211, 283 enthaltenen Nachtrag zu jener Abhandlung.

Aus den Resultaten der im Vorstehenden beschriebenen Versuche ist zu schliessen, dass entweder allen Isocholesterinpräparaten noch eine sehr geringe Menge von gewöhnlichem Cholesterin anhaftete, welche durch die zur Reinigung angewendeten Operationen nicht entfernt und auch kaum noch vermindert werden konnte, oder dass auch dem chemisch reinen Isocholesterin eine schwache Farbenreaction mit Chloroform und Schwefelsäure eigenthümlich ist.

Der Schmelzpunkt der in der beschriebenen Weise möglichst weit gereinigten Präparate lag bei 138°—138,5°.

Die Cholesterine finden sich, wie schon früher erwähnt wurde, in den Pflanzen in grosser Verbreitung und sind wohl als constante Bestandtheile des Protoplasmas anzusehen. Die Bedeutung dieser Stoffe für den Lebensprocess der Pflanzen ist aber noch unaufgeklärt; weder über ihre Bildungsweise, noch über die Umwandlungen, welche sie im Stoffwechsel der Pflanzen erleiden, ist etwas Sicheres bekannt. In dem Wunsche, zur Lösung dieser Fragen etwas beitragen zu können, haben wir uns über die in den Samen, etiolirten Keimlingen und grünen Pflänzchen von Lupinus luteus enthaltenen Cholesterinquantitäten näheren Aufschluss zu verschaffen gesucht.[1])

Ueber die Art und Weise, in welcher wir dabei verfuhren, ist Folgendes zu bemerken: Es hat keine Schwierigkeit, die Substanzmenge, welche aus dem verseiften Aetherextract[2]) durch Ausschütteln mit Aether in der früher be-

---

[1]) Zu einem solchen Unternehmen ermunterte uns insbesondere noch eine Aeusserung, welche J. Reinke in einer kürzlich erschienenen Schrift (Untersuchungen aus dem botan. Laboratorium der Universität Göttingen, II, S. 179) gemacht hat. Derselbe erklärt es für eine besonders lohnende Aufgabe, über die physiologischen Bedingungen des Auftretens und Verschwindens von Cholesterin in einer dafür geeigneten Pflanze Untersuchungen anzustellen. Zur vollständigen Lösung dieser Aufgabe bedürfte es freilich genauerer Methoden zur Bestimmung des Cholesteringehaltes.

[2]) Wir verstehen darunter hier und im Folgenden den Rückstand, welcher beim Eindunsten der ätherischen Auszüge zurückbleibt

schriebenen Weise gewonnen werden kann, quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zweck ist es nur nöthig, die ätherischen Auszüge der Destillation zu unterwerfen und den Rückstand zu trocknen und zu wägen.[1]) Die Resultate dieser Bestimmungen haben für sich allein noch keinen besonderen Werth; denn der in der beschriebenen Weise gewonnene Rückstand enthält ja neben Cholesterin stets noch andere Substanzen. Um das Cholesterin von denselben zu trennen, lösten wir jenen Rückstand in einer möglichst geringen Menge von kochendem Weingeist. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit etwas kaltem Weingeist gewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst, getrocknet und gewogen. Die so erhaltenen Zahlen können natürlich auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen, aher sie sind doch wohl untereinander vergleichbar, vorausgesetzt nur, dass die so gewonnenen Krystalle aus Cholesterin allein bestehen. Letzteres war bei Verarbeitung des Aetherextraktes aus den ungekeimten Samen und aus den Cotyledonen der Keimlinge allem Anscheine nach der Fall; denn die in der beschriebenen Weise gewonnene Substanz bildete eine blättrige Krystallmasse, welche sich von reinem Cholesterin im Aus-

[1]) Man muss aber das Ausschütteln mit Aether öfter wiederholen, da bei nur einmaligem Ausschütteln ein Theil des Cholesterins in der wässrigen, die Seifen enthaltenden Lösung bleibt. Wir haben den zum Ausschütteln vorwendeten Aether stets dreimal erneuert; es zeigte sich, dass bei nochmaligem Durchschütteln mit einer neuen Aetherportion nur noch eine sehr geringe Substanzmenge aufgenommen wurde und speciell Cholesterin schien in diesen letzten Auszügen gar nicht mehr vorhanden zu sein. — Ferner muss man prüfen, ob der beim Verdunsten der ätherischen Auszüge bleibende Rückstand nicht Seifen beigemengt enthält, was zuweilen der Fall ist; er löst sich dann nicht vollständig bei Behandlung mit wenig kaltem Aether; filtrirt man diese Lösung, so ist das Filtrat annähernd frei von Seifen (man vergl. die Vorschriften, welche Hoppe-Seyler in seinem Handbuch der physiol. u. pathol. chem. Analyse, 4. Aufl. S. 375 über die Bestimmung des Cholesterins in thierischen Substanzen gegeben hat). Man kann übrigens eine Beimengung von Seife auch dadurch entfernen, dass man die ätherischen Lösungen noch einmal mit Wasser durchschüttelt.

sehen nur dadurch unterschied, dass sie etwas gefärbt war. Anders war es bei der Verarbeitung des Aetherextrakts aus den wachsenden Theilen der Keimlinge (Wurzel, hypocotyles Glied u. s. w.). Die aus diesem Material gewonnene Substanz bildete ein Gemenge von feinen Blättchen mit sehr feinen Nadeln, welche schon bei ca. 100° zu schmelzen begann und offenbar neben Cholesterin noch andere Substanzen enthielt. Zur Ermittelung des Cholesteringehalts dieses Aetherextrakts haben wir daher einen andern Weg einzuschlagen versucht; der nach der Verseifung noch in Aether lösliche Antheil des Aetherextraktes wurde mit Benzoësäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, das so erhaltene Produkt unter Zusatz von etwas Weingeist feinzerrieben. dann mit Weingeist erwärmt, noch vor dem völligen Erkalten auf ein Filter gebracht und mit Weingeist ausgewaschen; der Filterückstand, welcher nach unseren früher mitgetheilten Untersuchungen jedenfalls der Hauptsache nach aus dem Benzoësäureäther des betreffenden Cholesterins bestand, wurde getrocknet und gewogen (es liegt jedoch auf der Hand, dass auch das auf diesem Wege gewonnene Resultat nur approximativ sein kann).

In der beschriebenen Weise erhielten wir für Lupinensamen von zwei verschiedenen Ernten, im Folgenden mit *A* und *B* bezeichnet, und für die daraus gewonnenen, 12 bis 14 Tage alten etiolirten Keimlinge folgende Zahlen:

A. Bestimmung der Substanzmenge, welche aus dem verseiften Aetherextract durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden konnte.[1])

47,622 Grm. Samen A (frei von Schalen) gaben 0,1480 Grm. = 0,31 % Substanz.

45,318 Grm. Samen A (frei von Schalen) gaben 0,1405 Grm. = 0,31 % Substanz.

36,108 Grm. Keimlinge von A gaben 0,204 Grm. = 0,57 % Subst.
31,342 „ „ „ „ „ 0,1820 „ = 0,58 „ „

---

[1]) Die Zahlen, welche wir im Folgenden für die zu den Bestimmungen verwendeten Quantitäten von Samen, Keimlingen etc. angeben, bedeuten wasserfreie Substanz.

29,028 Grm. Cotyledonen der gleichen Keimlinge gaben 0,210 Grm. = 0,72 % Substanz.

34,305 Grm. hypocot. Glied und Wurzel der gleichen Keimlinge gaben 0,1455 Grm. = 0,42 % Substanz.

86,68 Grm. Samen B (frei von Schalen) gaben 0,242 Grm. = 0,27 % Substanz.

411,51 Grm. Samen B (frei von Schalen) gaben 1,224 Grm. = 0,29 % Substanz.

87,51 Grm. Cotyledonen der Keimlinge von B gaben 0,669 Grm. = 0,76 % Substanz.

91,60 Grm. der übrigen Theile der gleichen Keimlinge gaben 0,438 Grm. = 0,48 % Substanz.

B. Bestimmung des Cholesteringehaltes[1]) der im Vorstehenden aufgeführten Substanzen:

3,372 Grm. Substanz aus Samen A gaben 1,65 Grm. = 48,9% Cholesterin.

5,720 Grm. Subst. aus Cotyled. d. Keimlinge A gaben 3,140 Grm. = 54,5% Cholesterin.

4,620 Grm. Substanz aus den übrigen Theilen d. Keiml. gaben 3,570 Grm. = 77,3% sehr unreines Cholesterin.

4,620 Grm. der gleichen Subst. gaben beim Zusammenschmelzen mit Benzoësäure-Anhydrid 3,195 Grm. Benzoësäure-Aether = 2,492 Grm. oder = 54% Cholesterin.[2])

1,224 Grm. Substanz aus Samen B gaben 0,592 Grm. = 48,4% Cholesterin.

2,066 Grm. Substanz aus Cotyledonen der Keimlinge B gaben 1,058 Grm. = 51,2% Cholesterin.

Aus den Resultaten der vorstehenden Bestimmungen berechnen sich für den Cholesteringehalt der Samen, Keimlinge u. s. w. folgende Zahlen:

Die ungekeimten Samen A enthalten . . . . 0,152 % Cholesterin
Die Keimlinge von A enthalten . . . . . 0,306 „ „ [3])

[1]) Die Bezeichnung „Cholesterin" soll hier und im Folgenden natürlich die verschiedenen, in den Keimlingen vorkommenden Glieder der Cholesterin-Gruppe umfassen.

[2]) Unter der Annahme, dass die Formel des betreff. Aethers = $C_{26}H_{43}$-O-C_7H_5O war.

[3]) Berechnet aus den für den Cholesteringehalt der Cotyledonen und der übrigen Theile der Keimlinge gefundenen Zahlen, unter der Annahme, dass 100 Theile der Trockensubstanz der Keimlinge 48,0 Theile Cotyledonen enthielten.

Die Cotyledonen d. gleichen Keiml. enthalten	0,392 %	Cholesterin
Die übrigen Thle. „ „ „	0,227 „	„
Die ungekeimten Samen B enthalten	0,135 „	„
Die Keimlinge von B enthalten	0,324 „	„ [1])
Die Cotyled. der gleichen Keimlinge enthalten	0,391 „	„
Die übrigen Theile der gl. „ „	0,258 „	„ [2])

Aus vorstehenden Zahlen ist zu ersehen, dass sowohl der Cholesteringehalt der ganzen Keimlinge, als auch insbesondere derjenige der Cotyledonen grösser ist, als der Cholesteringehalt der ungekeimten Samen. Wenn nun auch jene Zahlen auf Genauigkeit keinen Anspruch machen können, so berechtigen sie doch zu der Schlussfolgerung, dass die Cholesterine nicht zu denjenigen Samenbestandtheilen gehören, welche während der bei Lichtabschluss stattfindenden Keimung verbraucht werden (während bekanntlich unter gleichen Umständen sowohl die Fette als auch die als Reservestoffe fungirenden Kohlehydrate eine rasche Abnahme erleiden und speciell in den Lupinenkeimlingen nach 10—12tägiger Dauer der Keimung fast vollständig aufgezehrt sind).

Ob die absolute Menge der in den Keimlingen vorhandenen Cholesterine während der Keimung eine Zunahme erfahren hat, lässt sich aus den obigen Zahlen — auch wenn man dieselben als ganz fehlerfrei betrachten wollte — nicht ohne Weiteres ersehen; denn bekanntlich erfährt während der bei Lichtabschluss erfolgenden Keimung die Trockensubstanz der Keimlinge durch die in den letzteren vorgehenden Oxydationsprocesse eine Abnahme; in Folge davon muss natürlich der procentige Cholesteringehalt der rückständigen Substanz steigen. Indessen ist nach unseren früheren Untersuchungen die Abnahme, welche die Trockensubstanz der Lupinenkeimlinge während 14tägiger Keimung

[1]) Berechnet aus den für den Cholesteringehalt der Cotyledonen und der übrigen Theile der Keimlinge gefundenen Zahlen, unter Berücksichtigung des Umstandes, dass 100 Theile der Trokensubstanz der Keimlinge 49,4 Theile Cotyledonen enthielten.

[2]) Berechnet unter der Annahme, dass der aus diesen Theilen gewonnene Aetherextract bei den Keimlingen B den gleichen Cholesteringehalt besass, wie bei den Keimlingen A.

bei Lichtabschluss erfährt, nicht eine so bedeutende, dass daraus allein die beobachtete Steigerung des Cholesteringehalts erklärt werden könnte.[1]) Es ist daher sehr wahrscheinlich — wenn es auch vielleicht wegen der Ungenauigkeit der zu den quantitativen Bestimmungen angewendeten Methoden nicht für ganz sicher erklärt werden kann — dass in unseren Keimlingen auch die absolute Cholesterinmenge sich vermehrt hat. Ist dies der Fall, so müsste man annehmen, dass durch Spaltung anderer Substanzen Cholesterine entstanden sind. Eine solche Entstehungsweise dürfte insbesondere für dasjenige Glied der Cholesteringruppe wahrscheinlich sein, welches wir aus den wachsenden Theilen der Keimlinge abgeschieden und als Caulosterin bezeichnet haben. Denn dieser Stoff findet sich dort vor neben Substanzen, welche zweifellos Spaltungsproducte, und zwar Spaltungsproducte der Eiweisskörper sind, nämlich neben Asparagin und Amidosäuren (auch Lecithin fehlte nicht).

In seinem Handbuch der physiologischen Chemie (I. Theil, S. 81) sagt Hoppe-Seyler, dass das Cholesterin wahrscheinlich eines der bei dem allgemeinen Lebensprocess der Zellen resultirenden Spaltungsprodukte sei. Es liegt auf der Hand, dass sich die Resultate unserer Bestimmungen mit dieser Anschauung sehr wohl im Einklang bringen lassen.

Zum Vergleich mit den etiolirten Keimlingen haben wir auch grüne, am Licht erwachsene Lupinenpflänzchen auf den Cholesteringehalt untersucht. In solchen Pflänzchen nimmt bekanntlich die Stoffbildung einen ganz anderen Verlauf, als in den etiolirten Keimlingen. Während die letzteren eine fortdauernde Abnahme der organischen Sub-

[1]) Die Lupinenkeimlinge enthalten nach 14tägiger Vegetation bei Lichtabschluss noch circa 80% von der Trockensubstanz der Samen; 20% dieser Trockensubstanz sind also durch Oxydationsprocesse aufgezehrt worden. Durch diese Substanzabnahme könnte also der Cholesteringehalt der Keimlinge nur im Verhältniss von circa 4 : 5 vermehrt werden, während wir den Cholesteringehalt derselben doppelt so hoch fanden, wie denjenigen der ungekeimten Samen.

stanz erleiden, und während gleichzeitig in denselben Asparagin und andere Eiweiszersetzungsproducte sich in stets wachsender Menge ansammeln, vermehrt sich die organische Substanz der am Licht erwachsenden Pflänzchen in Folge der im Assimilationsprocesse stattfindenden Production stickstofffreier Stoffe; sobald sich von letzteren ein grösserer Vorrath gebildet hat, beginnen auch die Amide an Menge abzunehmen, indem sie zu Eisweiss regenerirt werden. Es erschien nun wünschenswerth zu prüfen, wie sich in solchem Falle die Cholesterine verhalten.

Wir haben zwei verschiedene Vegetationen von grünen Lupinenpflänzchen (aus den beiden verschiedenen Samensorten gezogen) für die Untersuchung verwendet. Dieselben waren in grossen, mit Flusssand gefüllten und im Freien aufgestellten Kästen gezogen und 5—6 Wochen alt. Der aus diesen Pflänzchen gewonnene Aetherextrakt wurde mit weingeistiger Kalilösung gekocht, die verseifte Masse mit Wasser angerührt und mit Aether durchgeschüttelt, die von letzterem gelöste Substanzmenge in der früher beschriebenen Weise quantitativ bestimmt. Wir erhielten folgende Zahlen:

1) 28,731 Grm. getrocknete Pflänzchen A gaben 0,2133 Grm. = 0,74% Substanz.

2) 38,960 Grm. getrocknete Pflänzchen B gaben 0,328 Grm. = 0,84% Substanz.

Die so erhaltenenen Substanzen wurden in wenig heissem Weingeist gelöst, die beim Erkalten erfolgenden undeutlich krystallinischen Ausscheidungen abfiltrirt, mit etwas kaltem Weingeist gewaschen, abgepresst und sodann näher untersucht. Sie gaben mit Chloroform und Schwefelsäure nur eine äusserst schwache Färbung, enthielten also nur Spuren von Cholesterin.

Da in den vorstehenden Versuchen nur eine sehr geringe Substanzmenge erhalten worden war, so erschien es uns nicht sicher genug, auf das Ergebniss der damit angestellten Versuche allein Schlussfolgerungen zu gründen. Wir verarbeiteten daher eine grössere Portion von Lupinenpflänzchen, welche im Garten unseres Instituts erzogen waren und ungefähr dem gleichen Vegetationstadium angehörten,

wie die früher untersuchten Pflänzchen. Der daraus gewonnene Aetherextrakt wurde verseift, die verseifte Masse mit Aether durchgeschüttelt. Die beim Verdunsten der ätherischen Auszüge bleibende Masse, welche 6,2 g wog, lösten wir in heissem Weingeist. Die beim Erkalten erfolgende Ausscheidung wurde mit Benzoësäureanhydrid zusammengeschmolzen, das erhaltene Product nach Beseitigung des überschüssigen Benzoësäureanhydrids aus Aether umkrystallisirt. Das so erhaltene fein krystallinische Product lieferte bei der Zerlegung mit weingeistiger Kalilauge eine Substanz, welche aus Weingeist in feinen Krystallen krystallisirte, mit Chloroform und Schwefelsäure keine Färbung gab, bei 78° schmolz und nach den Resultaten einer mit Kupferoxyd ausgeführten Verbrennung 78,6% C und 14,3% H enthielt. Diese Substanz war also kein Cholesterin (wahrscheinlich war sie ein aus wachsartigen Stoffen abgeschiedener Alkohol).

In geringer Menge war Cholesterin auch in diesen Pflänzchen vorhanden. Denn als wir die weingeistige Mutterlauge, welche von der für den vorstehenden Versuch verwendeten Ausscheidung abgelaufen war, der langsamen Verdunstung überliessen, schieden sich kleine Blättchen aus, welche mit Chloroform und Schwefelsäure Cholesterinreaction gaben. Die Quantität dieser Ausscheidung betrug aber nur ca. 0,25 Grm. und sie bestand dem Anschein nach nicht aus Cholesterin allein.

Aus den Resultaten der im Vorstehenden beschriebenen Versuche ergiebt sich, dass die am Licht erwachsenen Lupinenpflänzchen Cholesterin nur in sehr geringer Menge enthalten. Allerdings muss auch dann, wenn von dem vorhandenen Chlolesterin gar nichts verbraucht wird, der procentige Cholesteringehalt der grünen Pflänzchen in Folge der während der Vegetation am Licht erfolgenden Zunahme der organischen Substanz eine Abnahme erleiden; da indessen die unter gleichen Umständen vegetirenden Lupinenpflänzchen nach früher von uns ausgeführten Versuchen ihr Trockengewicht in den ersten 4—5 Wochen nur das 3—4-fache vermehren, so könnte durch diesen Umstand allein

der Cholesteringehalt der Pflänzchen bei weitem nicht so stark herabgedrückt worden sein. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass in den am Licht sich entwickelnden Pflänzchen ein beträchtlicher Theil des bei Beginn der Keimung vorhandenen Vorraths an Cholesterin für irgend welche Stoffbildungen verbraucht wird.

Zürich, agric.-chem. Laboratorium des Polytechnicums, Januar 1882.

Offner Brief an Herrn Professor Kolbe.[1])

Der Angriff, den Sie kürzlich in Ihrem Aufsatz: (I)[2]) „Meine Betheiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie" gegen mich richteten, ist durchaus unbegründet, wie aus Folgendem hervorgeht.

Sie sagen S. 402 Ihrer Zeitschrift, ich hätte Kekulé nachschreibend, die Jahreszahl 1833 für Mitscherlich's Entdeckung der Benzinschwefelsäure angegeben, allein dies ist weder an der von Ihnen bezeichneten Stelle, noch an irgend einer andern der Fall. (II)

Sie schreiben S. 403, ich hätte Mitscherlich's Abhandlungen nicht gelesen, sondern nur Kekulé's Lehrbuch copirt, und citirte statt der richtigen Abhandlung eine andere, in der nichts von Benzinschwefelsäure stehe.

Sie haben aber unbegreiflicherweise übersehen, dass ich gerade an der von Ihnen bezeichneten Stelle Band 56, S. 318 der Annales de chimie et de physique citire und dass dort sich eine Originalabhandlung Mitscherlich's über Benzinschwefelsäure findet, und zwar eine Uebertragung in's Französische der von Ihnen erwähnten Abhandlung aus Pog-

---

[1]) Diesen Brief habe ich von Herrn Ladenburg mit der Bitte zugesandt erhalten, denselben in meinem Journal zu veröffentlichen, welchen Wunsch ich hierdurch erfülle. H. K.

[2]) Diese und die anderen römischen Zahlen bezeichnen die Stellen, auf welche ich in den nachfolgenden „Erläuternden Bemerkungen" mit den gleichen Zahlen Bezug nehme. H. K.

gendorff's Annalen, von der Sie behaupten, ich kennte sie nicht.

Sie haben ferner übersehen, dass ich auf S. 198 meines Buchs, wo zum ersten Mal die Benzinschwefelsäure erwähnt wird, gerade diese in Rede stehende Abhandlung d. h. Poggendorff Band 31, S. 283 citire.

Weiter mache ich Sie aufmerksam, dass der von Ihnen aus meinem Buch citirte Satz:

> (III) — Kolbe versuchte 1844 die geistreiche Idee Mitscherlich's, wonach die Sulfoderivate den gewöhnlichen Säuren analog, die ersteren als Schwefelsäure-, die letzteren als Kohlensäureverbindungen aufgefasst wurden, mit den Berzelius'schen Anschauungen zu vereinigen .....

von Ihnen missverstanden wurde. Es ist hier keineswegs gesagt, dass Mitscherlich die aus Schwefelsäure und organischen Verbindungen entstehenden Körper Sulfoderivate genannt habe, sondern es ist darauf hingewiesen, dass bereits Mitscherlich eine Analogie erkannte zwischen den Verbindungen, die wir heute Sulfonsäuren und Carbonsäuren nennen. Dabei berufe ich mich auf denselben Satz, den auch Sie citiren.

Wenn Sie aber glauben, Mitscherlich habe der Zusammensetzung der Salze wegen, diese Beziehungen nicht weiter verfolgt, so mache ich Sie auf folgende Stelle aufmerksam, die sich sowohl in der 2., als auch in der 3. Auflage (von 1837) von Mitscherlich's Lehrbuch findet:

> .... so wie überhaupt Kohlensäure sich zu dieser Säure (Benzoësäure) wie die Schwefelsäure zur Benzinschwefelsäure verhält.

Demnach kann ich die von Ihnen gerügte Stelle meines Buchs sowohl formell als materiell aufrecht erhalten, und Ihren Angriff als durchaus ungerechtfertigt zurückweisen.

Hochachtungsvoll

A. Ladenburg.



Erläuternde Bemerkungen zur Richtigstellung der in vorstehendem „offnen Briefe" enthaltenen Irrthümer;

von

H. Kolbe.

Ad I.[1]) — Mein von Ladenburg angezogener Aufsatz findet sich, in vier Abschnitte vertheilt, in diesem Journal, Bd. 23, S. 305 bis 323; sodann S. 353 bis 379; weiter S. 497 bis 517, und Bd. 24, S. 374 bis 425. — Derselbe bringt nicht blos einen „Angriff" gegen die historische Treue von Ladenburg's Angaben, sondern deren mehrere, zu welchen Ladenburg schweigt, deren Richtigkeit er also wohl anerkennt, nämlich Bd. 23, S. 365, Note; und S. 374, Note.

Ad II. — Ladenburg hat Recht, wenn er meine Worte, er habe, Kekulé nachschreibend, die Jahreszahl 1833 für Mitscherlich's Entdeckung der Benzinschwefelsäure angegeben, auf die Goldwaage legt. — Wäre ich auf solche Wortklauberei gefasst gewesen, so würde ich mich Bd. 24, S. 403 meines Journals etwas anders, etwa so ausgedrückt haben: „Nicht 1833, wie Kekulé angiebt, und wie Ladenburg ihm nachschreibt, indem er unter seinen Citaten in erster Linie als Quelle, die er nicht gelesen hat, den Band 9 der Annalen der Chemie anführt, welcher einen Abdruck der im Jahre 1833 in Poggendorff's Annalen Bd. 29 veröffentlichten Originalabhandlung Mitscherlich's enthält, und worin mit keiner Silbe von der Benzinschwefelsäure die Rede ist, weil diese im Jahre 1833 eben so wenig bekannt war, wie die erst viele Jahre später entdeckte Methylsulfonsäure, von welcher Kekulé behauptet (Lehrbuch II, S. 250), Mitscherlich habe dieselbe im Jahre 1833 mit der Essigsäure verglichen, hatte Mitscherlich etc.

---

[1]) Mit den römischen Zahlen nehme ich auf die in vorstehendem offnen Briefe durch dieselben Zahlen markirten Stellen Bezug.

Ladenburg's Silbenstecherei[1]) ändert an der Sache selbst nichts, eben so wenig, wie der Vorwurf, den er mir wenige Zeilen weiter macht, ich habe unbegreiflicher Weise übersehen, dass er neben dem an die Spitze gestellten falschen Citat auch richtige Citate gegeben hat. Daraus nämlich, dass er Abhandlungen citirt, folgt nicht, dass er dieselben gelesen, noch weniger, dass er sie, wie von einem Geschichtsschreiber zu verlangen ist, gründlich studirt hat.

Ich war durchaus berechtigt, das Gegentheil anzunehmen, und zu glauben, er habe die angezogenen Abhandlungen nicht gelesen, habe seine Angaben Kekulé entnommen, denn er citirt gerade so falsch wie Kekulé, welcher Mitscherlich's Entdeckung in das Jahr 1833 verlegt, während Ladenburg auf eine von Mitscherlich im Jahre 1833 veröffentlichte Abhandlung hinweist, welche kein Wort von dem enthält, was er darin gefunden haben will.

Hat hierdurch Ladenburg selbst den Beweis geliefert, dass er die eine, seinen Citaten an die Spitze gestellte Abhandlung von Mitscherlich nicht gelesen hat, so lag es nahe zu vermuthen, er habe auch die anderen nicht gelesen, und sich zu sehr auf die falschen Angaben seines Vorbildes, Kekulé, verlassen.

Ladenburg versichert nun, er habe die von ihm citirten Abhandlungen wirklich gelesen, und da muss ich ihm, aber doch mit Ausnahme der in Liebig's Annalen, schon glauben. — Er irrt jedoch, wenn er meint, mit diesem Versuch, meinen „Angriff“ abzuweisen, sich rein zu waschen. Er sieht nicht, dass er damit seine Sache nur verschlimmert.

Wenn er, nach seiner Versicherung, die angezogenen Abhandlungen wirklich gelesen hat, wie kommt es dann, dass er daraus Dinge berichtet, welche nicht darin stehen? Ich meine hier nicht das, was ich eben zur Sprache gebracht habe, sondern das, was in Poggendorff's Annalen stehen

[1]) Durch dieselbe sehe ich mich leider genöthigt, in einer für den Leser unliebsamen Weise breiter und ausführlicher mich hier auszulassen, als ich sonst gethan haben würde.

soll, und was Ladenburg Mitscherlich's „geistreiche Idee“ nennt.

Die Erklärung ist leicht gegeben: Ladenburg, kein Freund von ernstem Quellenstudium, hat auch die Arbeiten von Mitscherlich theils gar nicht, theils nur flüchtig angesehen, und sich auf Kekulé verlassen, dem er historische Fälschungen offenbar nicht zutraute.

Kekulé, dem sein Lehrbuch zugleich als Organ dient, seinen Sympathien und Antipathien für resp. gegen andere Chemiker Ausdruck zu geben, wie ich schon Bd. 23, S. 360, 375, 376, 377; Bd. 24, S. 395, 396, 401, 402, 404 dieses Journals dargelegt und durch Beispiele belegt habe, lässt ungern eine Gelegenheit unbenutzt, meine Arbeiten zu verkleinern oder zu ignoriren, oder die Ergebnisse derselben entweder Anderen oder sich selbst zuzusprechen.

So hat er auch das kleine Verdienst mir nicht gegönnt, die Beziehungen der Verbindungen, welche wir jetzt organische Carbonsäuren und Sulfonsäuren heissen, zuerst beleuchtet und den ersten Versuch zu ihrer Erklärung gemacht zu haben (s. Annalen der Chemie 1845, Bd. 54, S. 156, 160, 184, 186 und 187).

Mitscherlich war es 1834 bei der Entdeckung seiner Benzinschwefelsäure aufgefallen, dass diese die Bestandtheile von Benzol und Schwefelsäure, und dass die Benzoësäure die Bestandtheile von Benzol und Kohlensäure enthält, und war einen Augenblick geneigt, die Benzoësäure für eine Verbindung von Benzol und Kohlensäure zu halten; er nannte sie deshalb (Pogg. Ann. Bd. 31, S. 634), der Benzinschwefelsäure analog, Benzinkohlensäure. Eine bestimmte Idee von der Constitution dieser beiden Säuren, von der Ursache der Beziehungen, in welchen dieselben zu einander stehend gedacht werden sollen, hat Mitscherlich nirgends ausgesprochen, eine klare Vorstellung davon auch nicht gehabt, damals nicht haben können. Das Einzige, was er über jene Beziehung sagt, steht in seinem Lehrbuche, und ist die harmlose Aeusserung, dass die Kohlensäure sich zur Benzoësäure ähnlich verhalte, wie die Schwefelsäure zur Benzinschwefelsäure.

Trotzdem und der Wahrheit zum Trotze, hat Kekulé in seinem Lehrbuche Bd. 2, S. 250 zu sagen gewagt, Mitscherlich habe im Jahre 1833 gelegentlich seiner Untersuchungen über Benzoësäure und Benzinschwefelsäure zwischen diesen dieselben Beziehungen wahrgenommen, in welche wir gegenwärtig (auf Grund viel späterer Erfahrungen) die Essigsäure zu der Methylsulfonsäure stellen, und welche wir mit den Worten „Methylcarbonsäure“ und „Methylsulfonsäure“ ausdrücken.[1])

Kekulé behauptet demnach, Mitscherlich habe 1833 über die Constitution der Benzoësäure und Benzinschwefelsäure bereits die nämliche Vorstellung gehabt, welche wir, nachdem sie mehrere Entwickelungsphasen durchlaufen hat, gegenwärtig über ihre Zusammensetzungsweise haben, und welchen wir durch nachstehende rationelle Formeln und Benennungen Ausdruck geben.

C_6H_5COOH	$C_6H_5SO_2OH$
Phenylcarbonsäure	Phenylsulfonsäure
Benzoësäure	Benzinschwefelsäure

Und weshalb dichtet Kekulé diese Auffassung Mitscherlich an? — Hier die Erklärung:

Im Jahre 1845 stellte ich zuerst die Trichloressigsäure und die Trichlormethylsulfonsäure unter den Namen Chlorkohlenoxalsäure und Chlorkohlenunterschwefelsäure, ferner die Essigsäure und die Methylsulfonsäure unter den Namen Methyloxalsäure und Methylunterschwefelsäure in Parallele, dieselben als mit dem Chlorkohlenstoff CCl_3 resp. mit Methyl gepaarte Oxalsäuren resp. Unterschwefelsäuren auffassend.

Drei Jahre später (1848) habe ich in Gemeinschaft mit Frankland jene Auffassung durch die Erkenntniss erweitert, dass die Paarlinge jener sog. gepaarten Säuren identisch mit

[1]) Er lässt über die Bedeutung seiner Worte keinen Zweifel, da er denselben die bezüglichen Formeln beifügt: CH_3COOH für Essigsäure, und CH_3SO_2OH für Methylsulfonsäure. Kekulé gebraucht in seinem Lehrbuche die nahezu gleichbedeutenden typischen Formeln: $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\H\end{matrix}\right\}O$ und $\left.\begin{matrix}CH_3SO_2\\H\end{matrix}\right\}O$, auch für „Methylsulfonsäure“ den Namen: „Methylschweflige Säure“.

den Alkoholradicalen sind (L. A. 65, 288), sodann in demselben Jahre (Handwörterbuch der Chemie, Art.: Gepaarte Verbindungen; ausführlicher 1850, L. A. 75, 211 ff. und 76, 34) durch die Hypothese, dass jene gepaarte Säuren nicht wirklich Oxalsäure und Unterschwefelsäure enthalten, sondern dass sie als Oxydhydrate von gepaarten Radicalen aufzufassen seien, welche Alkoholradicale mit Kohlenstoff resp. mit Schwefel gepaart besitzen.

Im Jahre 1854 habe ich jene Idee noch erweitert durch die Annahme, dass in der Essigsäure, neben dem gepaarten (entfernteren) Radicale: CH_3C, ein näheres sauerstoffhaltiges Radical: CH_3CO, das Acetoxyl (jetzt allgemein Acetyl genannt) als selbständige Atomgruppe existire, dessen Oxydhydrat die Essigsäure ist (L. A. 90, 56).

Diese Ideen vervollkommnend, habe ich bald nachher[1]) die Ansicht begründet, dass die Essigsäure, die Methylsulfonsäure und die Kakodylsäure, um mich auf diese Beispiele zu beschränken, Derivate der Kohlensäure, Schwefelsäure und Arsensäure seien, welche Vorstellung, wie ich glaube, jetzt allgemeine Gültigkeit hat.

Weshalb ich dieses hier noch einmal so ausführlich darlege? — Einfach deshalb, um den mit der Entwickelungsgeschichte der Chemie weniger Vertrauten zu überzeugen, dass unsere heutigen Vorstellungen von den Beziehungen, von der Constitution der Benzoësäure und Phenylsulfonsäure, und von der Constitution der organischen Carbonsäuren und Sulfonsäuren überhaupt, welche Kekulé Mitscherlich zuschreibt, und welche Ladenburg so imponirt haben, dass er sie „geistreich" nennt, im ganzen Laufe ihrer Entwickelung mir angehören, dass Kekulé dieses kleine Verdienst mir so missgönnte, dass er lieber einen Anderen damit belehnt sehen mochte, als mich, und dass derselbe, um dies zu erreichen, eine Entstellung des Thatbestandes nicht scheute. Er hat es erreicht, Ladenburg zu düpiren.

Jetzt[2]) mein Eigenthum reclamirend, gebe ich die nicht

[1]) Zuerst im Jahre 1857, L. A. 101, 257 ff.

[2]) Man wird fragen, weshalb ich erst jetzt, und nicht schon längst reclamirt habe? Ich gebe darauf zur Antwort: weil ich fest

für mich bestimmte Censur „geistreich“ an den Geber Ladenburg zurück.

Ad III. — Ladenburg wirft mir vor, ich habe den Satz in seinem Buche (S. 237), welcher lautet: „Kolbe versuchte 1844 die geistreiche Idee Mitscherlich's, wonach die Sulfoderivate den gewöhnlichen Säuren analog, die ersteren als Schwefelsäure-, die letzteren als Kohlensäureverbindungen aufgefasst wurden, mit den Berzelius'schen Anschauungen zu vereinigen,“ missverstanden.

Ich erwiedere darauf, dass ich den Satz nicht missverstanden, sondern gar nicht verstanden habe, und in Folge seiner unklaren und stilistisch schlechten Fassung heute noch nicht verstehe. Was heisst: „die geistreiche Idee Mitscherlich's, wonach die Sulfoderivate .... aufgefasst wurden?“ Das Wort: „wonach“ ist unrichtig gebraucht. Wenn Ladenburg aussprechen wollte, worin diese geistreiche Idee besteht, so musste er statt „wonach“ sagen: „dass“ etc. Auch das „wurden“ ist unverständlich. Ladenburg deutet damit auf eine gewisse, von ihm nicht näher bezeichnete Zeit hin, welche offenbar hinter Mitscherlich's angeblicher Verkündigung der geistreichen Idee liegt. Aber wer hat nach Mitscherlich seine Benzinschwefelsäure als Schwefelsäureverbindung aufgefasst? Niemand! Die Meinung, sie sei eine Schwefelsäure-Verbindung und die Benzoësäure sei eine Kohlensäure-Verbindung, hat keinen Anklang gefunden, denn dieselben sind nicht Verbindungen der Schwefelsäure und Kohlensäure, sondern Derivate derselben. In welcher Weise beide von der Schwefelsäure und Kohlensäure deriviren, davon konnte Mitscherlich damals noch keine Vorstellung haben, und hat sie nicht gehabt.

Ladenburg gebraucht in jenem Satze das Wort: „Sulfoderivat“, und macht damit den an und für sich unklaren Satz erst recht unverständlich. Er lässt, indem er den spe-

---

erwartete, dass ein anderer Chemiker das an meiner Stelle thun würde, in welcher Hoffnung ich mich getäuscht sehe, und weil ich, das unwürdige Treiben Kekulé's verachtend, nicht Lust hatte, die Gelegenheit dazu vom Zaune zu brechen.

ciellen Fall verallgemeinert, ungesagt, was er unter „Sulfoderivate“ (Derivate wovon?) versteht, und welche Art von Sulfoderivaten er im Sinne hat. Sulfoderivate heissen solche, welche Schwefel an Stelle eines anderen Elementes, z. B. von Sauerstoff enthalten, Mercaptan ist ein Sulfoderivat des Alkohols, Dreifach-Schwefelarsen, wenn man will, ein Sulfoderivat der arsenigen Säure.

Solche Sulfoderivate hat Ladenburg offenbar nicht gemeint, sondern die Benzinschwefelsäure und andere, analog zusammengesetzte Säuren. Diese sind aber keine Sulfoderivate (von?), sondern Derivate der Schwefelsäure. Mitscherlich bezeichnet die Benzinschwefelsäure als Verbindung des Benzins mit Schwefelsäure, was sie allerdings nur ihrer Entstehung nach, nicht in Wirklichkeit ist, aber nicht, wie Ladenburg ihm andichtet, als Derivat derselben, noch viel weniger als Sulfoderivat.[1])

Ich bin im Zweifel, ob Ladenburg mit jenem schlecht stilisirten und falsche Bezeichnungen enthaltenden Satze etwa Folgendes hat sagen wollen: „Die geistreiche Idee Mitscherlich's, dass die Benzinschwefelsäure und die Benzoësäure Verbindungen der Schwefelsäure resp. der Kohlensäure sind“ ....

Diese Fassung wäre, wenn auch dem sachlichen Inhalte nach nicht richtig, so doch klar und verständlich. — Es ist doch schlimm, dass von den modernen Chemikern so wenige sich correkt auszudrücken vermögen!

Ich bitte zum Schluss Herrn Ladenburg, mit klaren Worten eine präcise Antwort auf die Frage zu geben, an welcher Stelle seiner Abhandlungen und seines Lehrbuches Mitscherlich die Idee ausgesprochen hat, welche Ladenburg so bedeutend erscheint, dass er sie „geistreich“

---

[1]) Es ist nicht recht zu verstehen, was Ladenburg im offnen Briefe mit den Worten sagen will: „Es ist hier keineswegs gesagt, dass Mitscherlich die aus Schwefelsäure und organischen Verbindungen entstehenden Körper Sulfoderivate genannt habe.“ Wozu diese Bemerkung von Dem, welcher selbst, wie oben schon bemerkt, diese Auffassung Mitscherlich angedichtet hat?!

nennt, und ob er darin wirklich mehr gefunden hat, als die folgenden, inhaltleeren Worte, welche er gegen Ende seines offnen Briefes anführt:

... „*so wie überhaupt Kohlensäure sich zur Benzoësäure, wie die Schwefelsäure zur Benzinschwefelsäure verhält.*“

Wenn das nicht der Fall ist, so muss Hr. Ladenburg mir erlauben, ihn, was eigentlich nicht nöthig sein sollte, zu belehren, dass in dem citirten Satze aus Mitscherlich's Lehrbuch blos eine Aeusserung über die Wahrnehmung enthalten ist, dass zwischen Kohlensäure und Benzoësäure einerseits, Schwefelsäure und Benzinschwefelsäure andererseits Beziehungen vorhanden sind. Das ist keine Idee, ist nur eine mit Worten ausgesprochene Wahrnehmung!

Wenn ich in Leipzig einer mir unbekannten Chaussée entlang gehe, und endlich in Halle anlange, und wenn ich daraus folgere, dass zwischen beiden Städten Beziehungen obwalten, so spreche ich damit keine Idee, sondern eine Erfahrung, eine Wahrnehmung aus. — Hätte Mitscherlich sich darüber ausgelassen, welcher Art diese Beziehungen sind, hätte er eine Erklärung der gemachten Beobachtungen zu geben vermocht, dann würde er, auch wenn die Erklärung sich als mangelhaft und unzutreffend erwiese, damit immerhin eine Idee ausgesprochen haben. — Als Hofmann erkannt hatte, dass zwischen dem Anilin und dem Ammoniak Beziehungen obwalten, und dies mit Worten aussprach, gab er keiner chemischen Idee, sondern nur einer Wahrnehmung Ausdruck; als aber Hofmann erkannte, welcher Art diese Beziehungen sind, als er aus seinen Untersuchungen folgerte, dass das Anilin ein Ammoniak ist, welches eins seiner drei Wasserstoffatome durch Phenyl ersetzt enthält, da sprach er einen chemischen Gedanken, eine Idee, aus.

Ladenburg thäte wohl daran, den Schlusssatz seines offnen Briefes zurückzuziehen, und dafür offen einzugestehen, dass er die apokryphe sog. geistreiche Idee nicht in Mitscherlich's Schriften gefunden, sondern deren Vorhandensein aus den unwahren Auslassungen Kekulé's in dessen Lehrbuche gefolgert, und so unwissentlich zur Verbreitung der von Kekulé begangenen historischen Fälschung beigetragen habe.

Zur richtigen Würdigung der „Bemerkungen des Herrn J. L. W. Thudichum zu der Abhandlung: über einige neue Gehirnstoffe, von Eugen Parcus“;

von **E. Drechsel.**

Auf Seite 29 u. f. des vorliegenden Bandes dieses Journals hat Herr J. L. W. Thudichum in London einige „Bemerkungen zu der Abhandlung: über einige neue Gehirnstoffe, von Eugen Parcus“ veröffentlicht, die mich im Interesse der Sache zu einer kurzen Erwiderung veranlassen. Der Schwerpunkt dieser „Bemerkungen“ liegt in der Behauptung, das Cerebrin von Parcus sei identisch mit dem Phrenosin Thudichum's, das Homocerebrin aber sei dem Kerasin und der cerebrinigen Säure sehr ähnlich und müsste, wenn es nicht aus heissem Aether umkrystallisirt worden wäre, für eine Mischung von Phrenosin, Kerasin und cerebriniger Säure gehalten werden. Sehen wir deshalb zu, was es mit dem „Phrenosin“ nnd „Kerasin“ für eine Bewandtniss hat. In seinen „Researches on the Chemical Constitution of the Brain. Appendix No. 5 to Reports of the Medical Officer of the Privy Council and Local Government Board. New Series No. III (1874)“ giebt Thudichum Seite 184 u. f. an, dass er ein einziges Mal aus Menschenhirn einen Körper erhalten habe, welcher fast dieselbe Zusammensetzung hatte, wie das von Müller dargestellte Cerebrin, nur etwa ein Mol. H_2O mehr enthielt als dieses; dass er aber bei allen späteren Versuchen, selbst wenn er nach derselben Methode arbeitete, nur Präparate von geringerem Stickstoffgehalte bekommen habe. Das erste dieser letzteren beschreibt er als „Phrenosin“, die drei folgenden aber als Gemische von „Cerebrin“ und „Phrenosin“; von jedem giebt er je eine Analyse (C, H und N), die ihm vollständig genügt, um die Formeln für Cerebrin, Phrenosin und auch für die Gemische beider zu berechnen. Ich lasse hier diese Analysen folgen:

	Cerebrin. No. I.	Phrenosin. II.	C. u. Phr. III.	C. u. Phr. IV u. V.	C. u. Phr. VI, VII u. VIII.
C	65,7 %	66,1 %	67,01 %	65,41 %	66,35 %
H	10,8 „	11,0 „	11,06 „	10,96 „	11,01 „
N	4,4 „	2,2 „	3,19 „	3,00 „	2,43 „
O	19,1 „	20,7 „	18,74 „	20,63 „	20,21 „

Formeln:

Cerebrin: $C_{17}\,H_{33}\,NO_4$; Phrenosin: $C_{35}\,H_{69}\,NO_8$.
III. Gemenge von 1 Mol. Cerebrin + 2 Mol. Phrenosin: $(C_{24}\,H_{47}\,NO_5)$.
IV., V. „ „ 1 „ „ + 2 „ „ $(C_{25}\,H_{51}\,NO_6)$.
VI., VII., VIII. „ 1 „ „ +15 „ „

Auf Seite 187 lernen wir ein neues „Phrenosin" kennen, das „purest Phrenosin, Part. 1", welches sich von dem oben erwähnten namentlich durch seine Formel unterscheidet; Eine Analyse ergab die Zusammensetzung: C 66,60 %, H 11,20 %, N 2,30 %, O 19,90 %, aus welchen Zahlen die Formel $C_{34}H_{67}NO_8$ abgeleitet wird; Seite 185 findet sich ein drittes „Phrenosin" $C_{34}H_{39}NO_8$. Ein viertes „Phrenosin" endlich beschreibt Thudichum im vorliegenden Bande dieses Journals, Seite 19 u. f., welches die Formel $C_{41}H_{79}NO_8$ besitzt; analytische Zahlenbelege werden nicht angeführt, sondern nur bemerkt, dass der „Durchschnitt" derselben zu dieser Formel führe, welche verlangt: C 69,00 %, H 11,08 %, N 1,96 %, O 17,95 %. In der That, ein höchst merkwürdiger Körper, dieses „Phrenosin"! Nicht nur, dass es im Stande ist, im Verein mit Cerebrin eine Mischung zu geben, welche bedeutend mehr Kohlenstoff enthält als jeder der Componenten (s. in der Tabelle die drei ersten Analysen), sondern es besitzt ausser wechselnder Zusammensetzung auch vier verschiedene Formeln, deren jede ihre besondere Kraft und Tugend hat! Formel $C_{35}H_{69}NO_8$ schmiegt sich der ersten Analyse an, Formel $C_{34}H_{67}NO_8$ der zweiten; Formel $C_{34}H_{69}NO_8$ erschliesst uns die Geheimnisse der Mischungen III—VIII, und Formel $C_{41}H_{79}NO_8$ klärt uns über die Beziehungen des „Phrenosins" zu „Sphingosin, Psychosin. Aesthesin, Cerebrose und Neurostearinsäure" auf. Diese geistreiche Verwendung der verschiedenen Phrenosinformeln schliesst den Gedanken an Druckfehler aus, und dass nicht „verschiedene Phrenosine" vorliegen, dafür bürgt das Stillschweigen des Herrn Thudichum über diesen Punkt. Als weiteres bezeichnendes Beispiel für die Art, in welcher Herr Thudichum seine „Untersuchungen" anstellt, möge noch der Abschnitt: „Phrenosin und Brom. Mono- und Dibromphrenosin" dienen (S. 189). „Purest Phrenosin" $C_{34}H_{67}NO_8$ wurde mit ätherischer Bromlösung behandelt, dann zu der schliesslich erhaltenen „brilliant solution" ein gleiches Volum Wasser (wodurch ein gelatinöser Niederschlag entstand) und hierauf Kalilauge hinzugefügt, bis unter Schütteln die Bromfarbe verschwunden war und die Mischung alkalisch reagirte. In der Ruhe bildeten sich nun drei Schichten, von denen die oberste, klare abgehebert, mit Wasser gewaschen und der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde. Dabei hinterblieb eine „homogene" weisse Masse, welche im Dunkeln unter der Luftpumpe über H_2SO_4 getrocknet wurde. Was war nun diese „homogene" Masse? Herr Thudichum löst diese Frage mit Hülfe einer einzigen Brombestimmung, welche ihm den Bromgehalt zu 14,17 % angab, folgender-

maassen: Monobromphrenosin, $C_{34}H_{66}BrNO_8$, müsste ca. 11 % Brom enthalten, eine Mischung von gleichen Molekülen Mono- und Dibromphrenosin dagegen 16,3 %, also ist obiges „homogene“ Produkt eine solche Mischung, in welcher das Monobromphrenosin vorwaltet!!!

Für das „Kerasin“ ergiebt ihm Eine Analyse die Zusammensetzung: C 68,446 %, H 11,395 %, N 1,738 %, O 18,421 %, woraus er „mit aller Reserve“ die Formel $C_{46}H_{91}NO_9$ ableitet.

Diese Proben werden wohl genügen, um den Leser über die Qualität der Thudichum'schen Arbeiten aufzuklären. Herr Thudichum behauptet zwar mit grosser Bestimmtheit, reine Substanzen dargestellt zu haben; er bleibt aber die Beweise dafür schuldig und wird durch seine eigenen Publicationen widerlegt. Sein „Phrenosin“ und „Kerasin“ sind in Wirklichkeit noch ganz unreine Produkte, und daraus erklärt es sich auch, dass er Schwierigkeiten findet, die Resultate von Parcus zu „interpretiren“; reine Substanzen sind eben nicht Gemenge von unreinen. Dagegen ist es leicht, mit Hülfe der Angaben von Parcus zu sagen, was „Phrenosin“ und „Kerasin“ sind: ersteres ist wahrscheinlich ein sehr unreines Cerebrin und letzteres ein eben solches Homocerebrin, worauf die Aehnlichkeit der Eigenschaften und die grosse Differenz der Zusammensetzung hindeuten; dass aber Parcus wirklich reine Substanzen dargestellt und analysirt hat, wird dadurch zur Evidenz bewiesen, dass er dieselben so lange umkrystallisirt hat, bis die Mutterlaugen keine fremden Körper mehr enthielten. Dieser Punkt wurde erst erreicht, lange nachdem durch die Analyse der Substanzen keine Verunreinigung mehr nachgewiesen werden konnte.

Auf die übrigen „Bemerkungen“ des Hrn. Thudichum einzugehen, halte ich für ganz überflüssig; nur soviel sei noch gesagt, dass mir früher allerdings nur das abfällige, aber gerechte Urtheil von Dreschfeld[1]) über Herrn Thudichum's Arbeit bekannt war — hätte ich aber selbst damals das Original gekannt, so würde ich erst recht Herrn Parcus zu einer erneuten Untersuchung des Gegenstandes aufgefordert haben, denn solche Arbeiten, wie die des Herrn Thudichum, bringen nicht Licht in eine Sache, sondern nur Verwirrung.

Leipzig, im Januar 1882.

---

[1]) Maly, Jahresber. f. Thierchemie 1875, S. 204.

Versuch einer Bestimmung des Reactionswerthes der Componenten der Alkohole und Säuren;

von

N. Menschutkin.

II. Ueber den Reactionswerth der Componenten der Säuren.

In der ersten Abhandlung[1]) über diesen Gegenstand habe ich die Methode, den Reactionswerth der Componenten der Alkohole und Säuren zu bestimmen, beschrieben und dieselbe zur Bestimmung des Reactionswerthes der Componenten der Alkohole angewandt. In vorliegender Abhandlung soll dasselbe für die Säuren versucht werden.

Die Zusammensetzung der einbasischen Carbonsäuren lässt sich aus der der Ameisensäure, $H.CO_2H$, durch Substitution des Wasserstoffatoms durch verschiedene Kohlenwasserstoffreste, R, ableiten. Die allgemeine Formel dieser Säuren, $R.CO_2H$, zeigt, dass in ihrer Zusammensetzung die Constante CO_2H und eine Variable R enthalten ist. Die Constante zeigt die Fähigkeit der Säuren, sich mit den Alkoholen zu verbinden, an; der Verbindungscoëfficient der Säuren wechselt unter dem Einflusse der Variablen der Zusammensetzung. Der Verbindungscoëfficient, sowie der Reactionswerth der Variablen werden durch das Decrement oder Increment der Aetherificirungsdata, also durch die Anzahl der Moleküle des sich bildenden Aethers gemessen. Die Einheit, auf welche wir alle Messungen beziehen, sind die Aetherificirungsdata der Ameisensäure, deren Anfangsgeschwindigkeit, sowie die Grenze der Aetherificirung, gleich 100 gesetzt werden; danach rechnet man die experimentellen Daten für die Aetherificirung anderer Säuren um. Vergleiche zwischen den Aetherificirungsdaten der Ameisensäure und denen der übrigen Säuren erlauben die oben gestellten Fragen zu lösen.

1. Primäre einbasische Säuren. Die Aetherificirung der Säuren ist hauptsächlich in ihren Isobutylsystemen

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 49.

untersucht; von letzteren wird das weiter Gesagte gelten, wenn nicht speciell andere Systeme genannt sind. Folgende sind die Verbindungscoëfficienten der einbasischen primären Säuren mit dem Isobutylalkohol:

		Verbindungscoëfficienten	
		Geschw.	Grenze.
$C^n H_{2n} O_2$	Ameisensäure, CH_2O_2	100	100
	Essigsäure, $C_2H_4O_2$	71,9	104,8
	Propionsäure, $C_3H_6O_2$	66,7	106,9
	Norm. Buttersäure, $C_4H_8O_2$	53,9	108,2
	Norm. Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$	53,6	108,7
	Norm. Caprylsäure, $C_8H_{10}O_2$	50,0	110,3
$C_n H_{2n-2} O_2$	Hydrosorbinsäure, $C_6H_{16}O_2$	69,7	110,4
$C_n H_{2n-8} O_2$	Phenylessigsäure, $C_8H_8O_2$	79,1	115,0
	Phenylpropionsäure, $C_9H_{10}O_2$	65,2	112,1

Im Vergleich mit den Verbindungscoëfficienten anderer Säuren sind die der primären Säuren in mancher Hinsicht charakteristisch. Die primären Säuren zeigen die höchsten Geschwindigkeiten; in den angeführten fallen diese nicht unter 50 und sind höher bei den ungesättigten Säuren, als bei den gesättigten mit gleichem Kohlenstoffgehalt. Die Grenzen sind kleiner bei den primären Säuren, als bei den anderen, jedoch kann der Unterschied mitunter sehr klein sein. In der folgenden Abhandlung über den Einfluss des Moleculargewichts auf die Aetherificirung der homologen Säuren wird nachgewiesen, dass das Moleculargewicht einen regelmässigen Einfluss ausübt, was andererseits die Ursache ist, dass man nicht nur für die Isobutylsysteme der Säuren, sondern auch für andere (z. B. Aethylsysteme) fast dieselben Verbindungscoëfficienten findet.

Um die Reactionswerthe der Variablen in den primären Säuren zu ermitteln, werden die Zusammensetzung und die Aetherificirungsdata dieser Säuren mit denen der Ameisensäure verglichen. Die Variablen erscheinen hierbei als Differenzen in der Zusammensetzung, und ihr Reactionswerth wird durch die Differenz in der Anzahl der Moleküle der ätherificirten Säure ausgedrückt. Die Differenz in der Anzahl der Moleküle kann positiv oder negativ ausfallen, was durch das Minus- oder Pluszeichen angegeben wird. Aus der oben angeführten Tabelle der Verbindungscoëfficienten

der primären Säuren können die Reactionswerthe für folgende Variabeln berechnet werden:

Primäre Reste.	Reactionswerthe Geschw.	Grenze.
CH_3	— 28,1	+ 4,8
$(CH_3)CH_2 = C_2H_5$	— 33,3	+ 6,9
$(C_2H_5)CH_2 = C_3H_7$	— 46,1	+ 8,2
$(C_4H_9)CH_2 = C_5H_{11}$	— 46,4	+ 8,7
$(C_6H_{13})CH_2 = C_7H_{15}$	— 50,0	+ 10,3
$(C_4H_7)CH_2 = C_5H_9$	— 30,3	+ 10,4
$(C_6H_5)CH_2 = C_7H_7$	— 20,9	+ 15,0
$(C_6H_5 . CH_2)CH_2 + C_8H_9$	— 34,8	+ 12,1

Die Substitution des Wasserstoffatoms der Ameisensäure durch die primären Reste der Kohlenwasserstoffe erniedrigt die Geschwindigkeit und erhöht die Grenze der Aetherificirung. Die Grösse dieser Veränderungen ist mit der Zusammensetzung der Reste verschieden. Am wenigsten verändernd wirken die Reste der gesättigten Kohlenwasserstoffe, und von diesen übt das Radical CH_3 den kleinsten Einfluss auf die Veränderung der Aetherificirung der Ameisensäure aus. Die Essigsäure, $CH_3 . CO_2H$, unterscheidet sich von allen Säuren durch den hohen Wasserstoffgehalt des Radicals CH_3. Je höher man in der Reihe der homologen gesättigten Säuren aufsteigt, desto entschiedener treten die Veränderungen auf. Mit dem Einfluss des Moleculargewichts auf die Aetherificirung der Säuren befasst sich die folgende Abhandlung. Noch deutlicher werden die Veränderungen, wenn mit der Anhäufung der Kohlenstoffatome sich auch eine Verminderung in der Zahl der Wasserstoffatome hinzugesellt. Folgende Beispiele verdeutlichen den Einfluss des Ueberganges von der gesättigten in ungesättigte Reihen, wobei die Reste primär bleiben.

		Reactionswerthe Geschw.	Grenze.
C_nH_{2n+1}	C_5H_{11}	— 46,4	+ 8,7
C_nH_{2n-1}	C_5H_9	— 30,3	+ 10,4
C_nH_{2n+1}	C_7H_{15}	— 50,0	+ 10,3
C_nH_{2n-7}	C_7H_7	— 20,9	+ 15,0

Diese Zusammenstellungen weisen auf die Rolle des Wasserstoffs bei der Aetherificirung der Säuren hin: der-

selbe vermindert die Grenze der Aetherificirung, welche im Gegentheil durch den Eintritt der ihn substituirenden Kohlenwasserstoffreste erhöht wird. In den Alkoholen haben wir das Gegentheil beobachtet: der Einfluss des Wasserstoffs zeigte sich in der Erhöhung der Grenze, welche in Folge der Substitution des Wasserstoffs durch die Kohlenwasserstoffreste erniedrigt wird. Beide Vorgänge, scheinbar einander entgegengesetzt, erklären sich durch die chemischen Eigenschaften des Wasserstoffs.

2. Secundäre einbasische Säuren. Im Folgenden finden sich die Verbindungscoëfficienten der untersuchten secundären Säuren (auf denjenigen der Ameisensäure berechnet).

		Verbindungscoëfficienten	
		Geschw.	Grenze.
$C_n H_{2n} O_2$	Dimethylessigsäure	43,4	108,2
	Methyläthylessigsäure	30,3	114,8
$C_n H_{2n-2} O_2$	Crotonsäure	19,6	112,3
$C_n H_{2n-10} O_2$	Zimmtsäure	18,7	116,3

Die Verbindungscoëfficienten der secundären Säuren unterscheiden sich von denen der primären Säuren sehr stark hinsichtlich der Geschwindigkeit, sehr wenig jedoch bezüglich der Grenze der Aetherificirung. Die höchste, geradezu exceptionelle Geschwindigkeit in dieser Reihe, die der Isobuttersäure, ist doch bedeutend kleiner, als die bei den primären Säuren beobachtete kleinste Geschwindigkeit (50).

Aus der Tabelle der Verbindungscoëfficienten berechnen sich die folgenden Reactionswerthe für die secundären Kohlenwasserstoffreste R_2CH (oder $R''CH$):

	Reactionswerth	
	Geschw.	Grenze.
$(CH_3)_2 CH = C_3 H_7$	$-53,0$	$+8,2$
$(CH_3)(C_2H_5) CH = C_4 H_9$	$-64,4$	$+14,8$
$(CH_3 . CH) CH = C_3 H_5$	$-80,4$	$+12,3$
$(C_6H_5 . CH) CH = C_8 H_7$	$-81,3$	$+16,3$

Das angeführte Beobachtungsmaterial lässt nur wenige Zusammenstellungen zu. So zeigt ein Vergleich des Reactionswerthes für Isopropyl mit demjenigen des Propyls,

wie bedeutend die Isomerie dieser Radicale auf die Geschwindigkeit influirt:

	Reactionswerth	
	Geschw.	Grenze.
$(C_2H_5)CH_2 = C_3H_7$	— 46,1	+ 8,2
$(CH_3)_2CH = C_3H_7$	— 53,0	+ 8,2
$(CH_2 . CH)CH = C_3H_5$	— 80,4	+ 12,3

Der Reactionswerth des Allyls (C_3H_5) ist beigegeben, um den Einfluss zu zeigen, welchen die Entfernung von der Grenzreihe ausübt: wie bei den primären Resten schon beobachtet war, wird hierdurch die Geschwindigkeit erniedrigt, wohingegen die Grenze erhöht wird.

3. Tertiäre einbasische Säuren. Die Verbindungscoëfficienten folgender tertiärer Säuren wurden bestimmt:

		Verbindungscoëffic.	
		Geschw.	Grenze.
$C_nH_{2n}O_2$	Trimethylessigsäure, $C_5H_{10}O_2$	11,8	113,1
	Dimethyläthylessigsäuue, $C_6H_{12}O_2$	4,8	115,4
$C_nH_{2n-4}O_2$	Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$	12,9	116,3
$C_nH_{2n-8}O_2$	Benzoësäure, $C_7H_6O_2$	13,9	112,9
	Nitrobenzoësäure, $C_7H_5(NO_2)O_2$	40,1	114,3
	Paratoluylsäure, $C_8H_8O_2$	10,7	119,1
	Cuminsäure, $C_{10}H_{12}O_2$	10,1	118,1

Die Verbindungscoëfficienten der tertiären Säuren weisen die kleinsten Geschwindigkeiten und die höchsten Grenzen unter allen Säuren auf. Der Verbindungscoëfficient der Nitrobenzoësäure, verschieden von anderen, zeigt den Einfluss der Nitrogruppe.

Aus den angeführten Verbindungscoëfficienten können die Reactionswerthe folgender tertiärer Kohlenwasserstoffreste ermittelt werden:

	Reactionswerthe	
	Geschw.	Grenze.
$(CH_3)_3C = C_4H_9$	— 86,5	+ 13,1
$(CH_3)_2(C_2H_5)C = C_5H_{11}$	— 94,4	+ 15,4
$(C_4H_7)C = C_5H_7$	— 87,1	+ 16,3
$(C_5H_5)C = C_6H_5$	— 86,1	+ 12,9
$(C_5H_4 . NO_2)C = C_6H_4(NO_2)$	— 59,9	+ 14,3
$(C_5H_4 . CH_3)C = C_7H_7$	— 89,3	+ 19,1
$(C_5H_4 . C_3H_7)C = C_9H_{11}$	— 89,9	+ 18,1

Die Reactionswerthe der tertiären Kohlenwasserstoffreste enthalten die grössten Decremente der Geschwindigkeiten und die grössten Incremente der Grenzen.

Folgende Zusammenstellungen veranschaulichen den Einfluss der Isomerie.

	Reactionswerthe	
	Geschw.	Grenze.
$(C_2H_5)(CH_3)CH$ = secundäres C_4H_9	— 64,4	+ 14,8
$(CH_3)_3C$ = tertiäres C_4H_9	— 86,5	+ 13,1
$(C_4H_9)CH_2$ = primäres C_5H_{11}	— 46,4	+ 8,7
$(C_2H_5)(CH_3)_2C$ = tertiäres C_5H_{11}	— 94,4	+ 15,4
$(C_6H_5)CH_2$ = primäres C_7H_7	— 20,9	+ 15,0
$(C_6H_4 . CH_3)C$ = tertiäres C_7H_7	— 89,3	+ 19,1

Vergleichen wir die Reactionswerthe der angeführten Gruppen, so kommen wir zu den nämlichen Folgerungen, wie bei den secundären Resten. Bei den tertiären Resten vermindern sich die Geschwindigkeiten am stärksten, sowie die Grenzen sich am stärksten erhöhen. Die Unterschiede sind die grössten, wenn man die Reactionswerthe der tertiären Reste mit denen der primären vergleicht, ungeachtet der gesättigten oder ungesättigten Zusammensetzung.

Wir haben im Obigen den Einfluss der Isomerie von Säuren auf deren Aetherificirung studirt, und erstere zunächst auf die verschiedenen Reactionswerthe der Variabeln der Zusammensetzung zurückgeführt. Um einen Schritt weiter zu kommen, soll versucht werden, zu ermitteln, weshalb die isomeren Kohlenwasserstoffreste verschiedene Reactionswerthe besitzen. Diese Aufgabe kann in der Art gelöst werden, dass man die Bildung dieser Kohlenwasserstoffreste in den Säuren, von den einfachsten ausgehend, verfolgt.

Eine solche Methode ist schon bei der Untersuchung der Alkohole angewendet worden, wo wir die Isomerie zunächst auf die Verschiedenheit der Reactionswerthe der Variablen zurückführten; diese letztere wird durch den Nachweis erklärt, dass die Substitution des Wasserstoffs mittelst Methyls (auf welche Substitution die Entstehung aller Kohlenwasserstoffreste aus den ersten Gliedern der Reihen zu-

rückgeführt werden kann), je nach der Ordnung, in welcher diese Substitution erfolgt, einen verschiedenen Reactionswerth des Restes zur Folge hat.

Auf die Säuren angewandt, zeigt diese Methode, dass auch hier die Verschiedenheit des Reactionswerthes der isomeren Kohlenwasserstoffreste auf die nämliche Ursache zurückgeführt werden kann. Wir kommen zu dem wichtigen Schluss, dass in so verschiedenen Classen von organischen Verbindungen, wie es die Alkohole und die Säuren sind, die Bildung der complicirteren Verbindungen aus den einfacheren, ganz analoge Veränderungen hinsichtlich des Fortschreitens gewisser Reactionen, z. B. der Aetherificirung, hervorruft.

Der Uebergang der Ameisensäure durch Einführung des Methyls in die Essigsäure stellt den einfachsten Fall der Bildung einer complicirteren Verbindung aus der einfacheren dar. Folgende Veränderungen im Aetherificirungsvermögen begleiten diese Verwandlung.

	Verbindungscoëfficienten	
	Geschw.	Grenze.
Ameisensäure, $H.CO_2H$	100,0	100,0
Essigsäure, $CH_3.CO_2H$	71,9	104,8

Wie schon mehrmals hervorgehoben, sind Abnahme der Geschwindigkeit und Zuwachs der Grenze der Aetherificirung Folgen der Substitution des Wasserstoffs der Ameisensäure durch Methyl. Diese Substitution bewirkt die kleinste Veränderung der Aetherificirung der Ameisensäure.

Die Alkohole weisen nichts, diesem Uebergange der Ameisensäure in die Essigsäure Analoges auf, und erst zwischen der Essigsäure, $CH_3.CO_2H$, und dem Methylalkohol, $CH_3.HO$, kann man den Effect der weiteren Substitution verfolgen und vergleichen. Zunächst soll die primäre Substitution, die Bildung der primären Kohlenwasserstoffreste, $R.CH_2$, betrachtet werden.

Beim Vergleichen der Aetherificirungsdata der Essigsäure mit denen der Propionsäure können wir den Einfluss der Bildung des Aethyls, $CH_3.CH_2$, aus Methyl auf die Aetherificirung bestimmen.

	Verbindungscoëffic.	
	Geschw.	Grenze.
Essigsäure, $CH_3 . CO_2H$	71,9	104,8
Propionsäure, $CH_3 . CH_2 . CO_2H$	66,7	106,9

Die Differenz — 5,1 in der Geschwindigkeit und + 2,1 in der Grenze entspricht der Verwandlung des Methyls in Aethyl. In der folgenden Abhandlung wird speciell der Fall der Bildung anderer complicirterer primärer Kohlenwasserstoffreste besprochen; ihre Bildung ist von höchst regelmässigen Veränderungen in der Geschwindigkeit, sowie hauptsächlich in der Grenze der Aetherificirung begleitet. Es kann somit die Methylirung verfolgt werden und der Eintritt des Methyls durch die Aenderung in der Anzahl der Moleküle des sich bildenden Aethers bemessen werden. Es fehlt zur Zeit an experimentalem Material, um dasselbe für andere Kohlenwasserstoffreste der Grenzreihe, sowie der ungesättigten Reihen zu bewerkstelligen.

Die primäre Substitution des Wasserstoffs im Methylalkohol, $CH_3 . HO$, durch Methyl und andere Kohlenwasserstoffreste, also die Entstehung der primären Alkohole, ist von analogen, dem chemischen Charakter des Wasserstoffs in den Alkoholen entsprechenden Verwandlungen begleitet, wobei das Moleculargewicht, die Zusammensetzung der Reste den gleichen Einfluss ausüben.

Die secundäre Substitution zweier Wasserstoffatome der Essigsäure, die Bildung secundärer Säuren, bewirkt im Verhalten der entstehenden Säuren Veränderungen in demselben Sinne, wie die primäre Substitution, jedoch treten diese Veränderungen viel deutlicher hervor. Unter sehr vielen secundären Kohlenwasserstoffresten werden wir nur die secundäre Substitution durch zwei Methyle näher betrachten. Der Einfluss solcher Substitution ergiebt sich durch Vergleich der Essigsäure und der Dimethylessigsäure:

	Verbindungscoëffic.	
	Geschw.	Grenze.
Essigsäure, $CH_3 . CO_2H$	71,9	104,8
Dimethylessigsäure, $(CH_3)_2CH . CO_2H$	43,4	108,2

Die Differenz dieser Aetherificirungsdata, entsprechend dem Eintritt von 2 CH_3, ist — 28,5 für die Geschwindigkeit und + 3,4 für die Grenze. Es übt also die secundäre Substitution einen grösseren Einfluss auf die Verminderung der Geschwindigkeit aus, als die primäre Substitution.

Der Einfluss der tertiären Substitution zeigt sich wieder in derselben Richtung, aber noch stärker als der der secundären Substitution, wie sich aus dem Vergleich der Aetherificirungsdata der Essigsäure und der Trimethylessigsäure ergiebt.

	Verbindungscoëfficienten	
	Geschw.	Grenze.
Trimethylessigsäure, $(CH_3)_3C.CO_2H$	11,8	113,1
Essigsäure, $CH_3.CO_2H$	71,9	104,8

Der Eintritt von 3 CH_3 bewirkt eine Verminderung in der Geschwindigkeit = — 60,1 und eine Erhöhung der Grenze um + 8,3.

Die Betrachtung der Entstehung der secundären und tertiären Alkohole führte uns zu den nämlichen Schlüssen, dass nämlich die secundäre Substitution einen grösseren Einfluss ausübt, als die primäre, und dass der Einfluss der tertiären Substitution auf die Aetherificirung noch beträchtlicher ist.

Diese kurze Auseinandersetzung zeigt, dass man in Bezug auf die Aetherificirung: 1) den Einfluss der Substitution des Wasserstoffs mittelst Kohlenwasserstoffreste durch die Anzahl der Moleküle des sich bildenden Aethers messen kann; 2) dass die genannte Substitution, also die Bildung der complicirteren Verbindungen, aus den einfacheren, bei so verschiedenen Classen der chemischen Verbindungen, wie es die Alkohole und die Säuren sind, verglichen mit dem chemischen Verhalten des substituirten Wasserstoffs, von analogen Veränderungen in der Aetherificirung begleitet wird.

Diese Schlüsse scheinen mir wichtig genug, um bei ihnen noch etwas verweilen zu müssen, und somit die Richtung meiner weiteren Arbeiten anzugeben.

Den Satz, dass die Alkohole und Säuren beim Uebergange aus den einfacheren in complicirtere durch Methy-

lirung, also bei analogen Veränderungen in der Zusammensetzung, auch analoge Veränderungen im chemischen Verhalten zeigen, gedenke ich dadurch zu prüfen, dass ich die Bildung der Amide auf dieselbe Weise, wie ich es für die Bildung der zusammengesetzten Aether gethan habe, verfolgen werde. Die Methode zu einer solchen Untersuchung wurde schon ausgearbeitet, und ist zur Zeit das Studium der Bildung des Acetanilids unter Bedingungen, welche in jeder Hinsicht denen bei der Aetherbildung eingehaltenen identisch sind, abgeschlossen.

In den folgenden Sätzen sind die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchung in der Sprache der Structurtheorie ausgedrückt:

1. Die Bildung einer Kette von Kohlenstoffatomen, also der Ersatz der Wasserstoffvalenz durch die Kohlenstoffvalenz in der Ameisensäure verursacht eine Verminderung der Geschwindigkeit der Aetherificirung und eine Erhöhung von deren Grenze. Die Grösse dieser Veränderungen wird durch folgende Sätze bestimmt.

2. Die Bildung einer Kette aus zwei Kohlenstoffatomen hat die kleinste Veränderung zur Folge, da in diesem Falle in der Essigsäure, $H_3C\text{-}CO_2H$, die drei Valenzen des einen Kohlenstoffatoms durch Wasserstoff gesättigt sind. Die Bildung einer Kette von mehreren Kohlenstoffatomen kann, von der Essigsäure ausgehend, verschiedenartig erfolgen.

3. Wird an dem einen Kohlenstoffatom der Essigsäure eine Wasserstoffvalenz durch eine Kohlenstoffvalenz ersetzt, wie es bei der Bildung der primären Säuren der Fall ist, so wird wiederum die Geschwindigkeit der Aetherificirung vermindert und deren Grenze erhöht. Bei der Bildung der normalen primären Säuren wird auf jedes in die Kette eintretende Kohlenstoffatom die Grenze der Aetherificirung regelmässig erhöht. So lange die Säure primär bleibt, sind mehrfache, sowie ringförmige Bindungen nur von untergeordnetem Einflusse.

4. Werden in dem einen Kohlenstoffatom der Essigsäure zwei Wasserstoffvalenzen durch zwei Kohlenstoffvalenzen ersetzt, so wird dadurch in den gebildeten secun-

dären Säuren die Geschwindigkeit der Aetherificirung noch mehr vermindert und die Grenze noch mehr erhöht, und diese Veränderungen sind verhältnissmässig intensiver, als die bei der Bildung primärer Säuren sich äussernden. Das sub 3 von der Bildung der Kohlenstoffketten Gesagte trifft auch bei den secundären Säuren zu.

5. Die Verminderung der Geschwindigkeit der Aetherificirung, sowie die Erhöhung deren Grenze erreichen ihr Maximum, wenn alle drei Wasserstoffvalenzen des einen Kohlenstoffatoms der Essigsäure durch Kohlenstoffvalenzen ersetzt werden, wie es bei der Bildung der tertiären Säuren der Fall ist. Ob diese Säuren drei Ketten oder nur eine einzige mit ringförmigen Bindungen enthalten, ist von untergeordneter Bedeutung.

Ueber den Einfluss des Moleculargewichts der Homologen auf den Verlauf der unvollständigen Reactionen;

von

Demselben.

In den Abhandlungen über den Reactionswerth der Componenten der Alkohole und Säuren habe ich die Regeln zu bestimmen gesucht, in welchen sich der Einfluss der Isomerie, Zusammensetzung u. a. m. der genannten Verbindungen auf den Verlauf der Bildung zusammengesetzter Aether äussert. Um diese Regeln zu vervollständigen, erübrigt es, den Einfluss des Moleculargewichts in den homologen Reihen zu ermitteln.

Die Lösung dieser Frage lässt noch die Beantwortung einer anderen zu, nämlich der Frage, wie die Glieder einer homologen Reihe bei unvollständigen Reactionen, wie es die Aetherbildung aus Alkoholen und Säuren ist, nach den Quantitäten in Wirkung treten. Erfolgt eine Reaction vollständig,

so nehmen die Homologen in wechselnden Gewichtsverhältnissen, je nach ihrem Moleculargewicht, daran Theil; so z. B. verbindet sich Brom mit wachsenden Gewichtsmengen der homologen Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe. Man wird erkennen, dass das Gesetz der Homologie auch bei den unvollständigen Reactionen Geltung hat.

Der Einfluss des Moleculargewichts auf die Bildung zusammengesetzter Aether ist verhältnissmässig klein und wird nur bemerkbar, falls die anderen, einflussreicheren Ursachen, theils die chemischen, wie z. B. die Isomerie und die Zusammensetzung, theils physikalische, wie z. B. die Nichthomogenität der Systeme, entfernt oder gleich gemacht sind. Diesen Forderungen gleicher Zusammensetzung, gleicher Structur und der Homogenität der Systeme entsprechen nur die Essigäther der normalen primären Alkohole, und die Isobutyl- oder Aethyläther der normalen primären einbasischen Säuren.

I.

Wenn die Wechselwirkung eines Moleküls Alkohol auf ein Molekül Säure erfolgt ist, so kann man das Ergebniss des Versuchs verschiedenartig ausdrücken. Bislang wurden die Grenzen in Procenten neutralisirter Säure oder Alkohol angegeben. Solche Grenzen werde ich im Folgenden Procentgrenzen nennen; sie geben an, wie viel Moleküle Säure oder Alkohol von 100 Mol., welche in Wechselwirkung treten, neutralisirt sind. Ist z. B. die Procentgrenze des äthylessigsauren Systems 66,57, so heisst das, dass von je 100 Mol. Aethylalkohol und Essigsäure 66,57 Mol. nach eingetretenem Gleichgewicht neutralisirt sind.

Dasselbe Ergebniss lässt sich auch anders ausdrücken: Bei der Reaction des Aethylalkohols auf die Essigsäure wirken 46 Gewichtstheile des ersteren auf 60 Gewichtstheile der letzteren, und die Grenze kann in Gewichtstheilen ausgedrückt werden. Eine solche Grenze nenne ich Gewichtsgrenze. Sind die Moleculargewichte des Alkohols und der Säure eines Systems verschieden, wie es im angeführten Beispiel der Fall ist, so kann die Grenze eines solchen Systems durch die Gewichtsgrenze des Alkohols, sowie durch die

Gewichtsgrenze der Säure ausgedrückt werden. Wenn z. B. 66.57 die Procentgrenze des äthylessigsauren Systems ist, so berechnen sich daraus folgende Gewichtsgrenzen:

$$\text{Gewichtsgrenze des Aethylalkohols} = \frac{66{,}57 \,.\, 46}{100} = 30{,}62$$

$$\text{Gewichtsgrenze der Essigsäure} = \frac{66{,}57 \,.\, 60}{100} = 39{,}94$$

Die Gewichtsgrenzen können umgekehrt in Procentgrenzen übergeführt werden; die beiden Gewichtsgrenzen geben eine und dieselbe Procentgrenze. Aus den beiden angeführten Gewichtsprocenten des Aethylalkohols und der Essigsäure berechnet sich dieselbe Procentgrenze für das äthylessigsaure System.

$$\text{Aus der Gewichtsgrenze des Alkohols } \frac{30{,}62 \,.\, 100}{46} = 66{,}57$$

$$\text{Aus der Gewichtsgrenze der Säure } \frac{39{,}94 \,.\, 100}{60} = 66{,}57$$

Die Procentgrenzen der Isobutylsysteme sind in den Ann. Chim. Phys. [5] Bd. 23, 64 mitgetheilt. Die daraus berechneten Gewichtsgrenzen der Säuren, sowie die homologen Differenzen dieser Grenzen sind in folgender Tabelle angegeben:

	Gewichtsgrenzen d. Säuren in den Isobutylsystemen.	Homologe Differenz.
Essigsäure	40,42	
		10,41
Propionsäure	50,83	
		10,34
Norm. Buttersäure	61,17	
		$9{,}90 = \frac{19{,}81}{2}$
Norm. Capronsäure	80,98	
		$10{,}53 = \frac{21{,}07}{2}$
Norm. Octylsäure	102,05	

Wie die Tabelle zeigt, sind die Differenzen in den Gewichtsgrenzen der Säuren für je zwei aufeinander folgende Glieder der homologen Reihe constant. Im Mittel ist die homologe Differenz dieser Grenzen = 10,29. Mit steigendem Moleculargewicht der Säuren kommen immer für jedes CH_2 um 10,29 Gewichtseinheiten grössere Quantitäten dieser Säuren mit dem Isobutylalkohol in Wechselwirkung. Das Gesetz der Homologen trifft also zu. Die bekannte Formel

$$a + nd$$

kann zur Berechnung der Gewichtsgrenzen angewendet werden. a ist die Gewichtsmenge des ersten Gliedes der Reihe, in unserem Falle der Essigsäure, und ist = 40,42. n ist die Zahl der Glieder; da diese Zahl gewöhnlich durch die Zahl der Kohlenstoffatome bestimmt wird, unsere Reihe aber mit Essigsäure beginnt, so werden wir weiter unten statt n immer $(n - 2)$ setzen. d ist endlich die homologe Differenz; für unseren Fall = 10,29. Also bekommen wir für die Berechnung der Gewichtsgrenzen der Säuren in ihren Isobutylsystemen folgende Formel:

$$40{,}42 + (n - 2) \,.\, 10{,}29.$$

In der folgenden Tabelle geben wir die nach dieser Formel berechneten, sowie die gefundenen Gewichtsgrenzen; der Vollständigkeit halber geben wir auch zwei experimentell noch nicht geprüfte Grenzen.

	Procentgrenzen d. Isobutylsyst.	
	Berechnet.	Gefunden.
Essigsäure	40,42	40,42
Propionsäure	50,71	50,83
Norm. Buttersäure	61,00	61,17
Norm. Valeriansäure	71,20	—
Norm. Capronsäure	81,58	80,98
Norm. Heptylsäure	91,87	—
Norm. Octylsäure	102,16	102,05

Die Uebereinstimmung ist eine vollkommene; die Grösse der Differenzen wird am besten beurtheilt, wenn wir die berechneten Gewichtsgrenzen in Procentgrenzen umrechnen und dieselben mit den gefundenen vergleichen.

	Procentgrenzen d. Isobutylsyst.	
	Berechnet.	Gefunden.
Essigsäure	67,38	67,38
Propionsäure	68,52	68,70
Norm. Buttersäure	69,32	69,52
Norm. Valeriansäure	69,89	—
Norm. Capronsäure	70,33	69,81
Norm. Heptylsäure	70,67	—
Norm. Octylsäure	70,95	70,87

Diese Tabelle zeigt, dass die berechneten Procentgrenzen sich von den gefundenen nicht mehr unterscheiden, als es nach den ermittelten Fehlern der Experimentalmethode[1]) zu erwarten ist.

Somit ist bewiesen, dass zwischen den Grenzen der Isobutylsysteme der primären Säuren und ihrem Moleculargewicht ein Zusammenhang besteht. Dasselbe trifft auch bei den anderen Aethern zu, wie sich aus den Grenzen der Aethylsysteme ergiebt.

Werden die gefundenen Procentgrenzen der Aethylsysteme der primären Säuren (sie sind weiter unten angeführt) in Gewichtsgrenzen der darin enthaltenen Säuren umgerechnet, so besteht auch für diese Grenzen eine constante homologe Differenz von 10,28. Nehmen wir an, dass die homologe Differenz dieselbe ist wie bei den Isobutylsystemen, so berechnen sich nach der Formel

$$33{,}94 + (n - 2) \,.\, 10{,}29$$

folgende Gewichtsgrenzen der Säuren in den Aethylsystemen.

	Gewichtsgrenzen d. Säuren in den Aethylsystemen.	
	Berechnet.	Gefunden.
Essigsäure	39,94	39,94
Propionsäure	50,23	—
Norm. Buttersäure	60,52	60,51
Norm. Valeriansäure	70,81	—
Norm. Capronsäure	81,10	80,96
Norm. Heptylsäure	91,39	—
Norm. Octylsäure	101,68	—

Berechnung und Experiment stimmen vollkommen überein, was auch für die berechneten und gefundenen Procentgrenzen zutrifft, wie aus folgender Tabelle erhellt.

	Procentgrenzen d. Säuren in den Aethylsystemen.	
	Berechnet.	Gefunden.
Essigsäure	66,57	66,57
Propionsäure	67,88	—
Norm. Buttersäure	68,77	68,77

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] **20**.

	Procentgrenzen d. Säuren in den Aethylsystemen.	
	Berechnet.	Gefunden.
Norm. Valeriansäure	69,42	—
Norm. Capronsäure	69,91	69,80
Norm. Heptylsäure	70,30	—
Norm. Octylsäure	70,61	—

Das Bestehen einer constanten homologen Differenz zwischen den Gewichtsgrenzen der primären Säuren in ihren Aethyl- und Isobutylsystemen, also die Anwendung des Gesetzes der Homologen, ist somit streng bewiesen. Diesen Schluss kann man auch auf die anderen Systeme dieser Säuren ausdehnen, was uns ermöglichen wird, die Grenzen für alle möglichen Systeme dieser Säuren und der primären Alkohole zu berechnen. Die Regeln für solche Berechnungen sind weiter unten gegeben.

Die Procentgrenzen zeigen viel complicirtere Beziehungen unter einander, als die Gewichtsgrenzen. Die ersteren können keine constante homologe Differenz zeigen, da eine solche, wie wir gesehen haben, bei den Gewichtsgrenzen auftritt; folglich ist sie dem Moleculargewicht umgekehrt proportional. Je kleiner das Moleculargewicht der Säure, desto grösser ist die Differenz und umgekehrt; bei hohem Moleculargewicht wird sie wenig bemerkbar. Folglich müssen die Procentgrenzen bei den niedrigeren Gliedern der homologen Reihen grössere Differenzen zeigen, als bei den höheren. Solches habe ich schon bei der Experimentaluntersuchung[1]) bemerkt; jetzt aber, wo wir der berechneten, also von Versuchsfehlern möglichst befreiten, Procentgrenzen uns bedienen können, lassen sich diese Differenzen möglichst genau bestimmen. Dieselben sind in der folgenden Tabelle gegeben.

	Differenzen in d. Procentgrenzen.	
	Aethylsysteme.	Isobutylsysteme.
Essigsäure	—	—
Propionsäure	1,31	1,14
Norm. Buttersäure	0,89	0,80
Norm. Valeriansäure	0,65	0,57

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] **23**, 66.

	Differenzen in d. Procentgrenzen.	
	Aethylsysteme.	Isobutylsysteme.
Norm. Capronsäure	0,49	0,44
Norm. Heptylsäure	0,39	0,34
Norm. Octylsäure	0,31	0,28

Wie zu erwarten, sind die Differenzen in den Aethylsystemen grösser als die in den Isobutylsystemen; am grössten würden sie bei den Methylsystemen sich zeigen und sich mit dem Moleculargewicht des Alkohols verkleinern. In beiden angeführten Reihen finden wir das oben Gesagte von den Differenzen zwischen den Procentgrenzen bestätigt; die ersten Glieder der Reihen zeigen die grössten Differenzen, welche dann ziemlich rasch abnehmen. Je höher man in der homologen Reihe steigt, desto kleiner werden diese Differenzen und nähern sich der Null. Daraus folgt, dass in der homologen Reihe der Säuren, von einem gewissen Gliede an, alle die höheren Glieder dieselbe Procentgrenze der Aetherificirung zeigen werden, Bei welchem Gliede die absolute Gleichheit der Procentgrenze anfangen wird, ist nicht leicht zu bestimmen, da die Nichthomogenität der von den höheren Säuren gebildeten Systeme diese Bestimmung ungenau machen wird; auch können durch die Bestimmungsmethode der Aetherificirungsgrenzen ganz kleine Unterschiede nicht angegeben werden.

II.

Die Gewichtsgrenzen der Alkohole ergeben ähnliche Regelmässigkeiten, wie die der Säuren. Zunächst sind die Essigäther verschiedener Alkohole in dieser Richtung zu untersuchen.

Wenn wir die gefundenen Procentgrenzen essigsaurer Systeme in Gewichtsgrenzen der darin enthaltenen Alkohole umrechnen, so zeigt sich bei der Zusammenstellung der Procentgrenzen (dieselbe ist etwas weiter unten gegeben) eine constante homologe Differenz von 9,62. Die Formel

$$30,62 + (n - 2) \,.\, 9,62$$

erlaubt die Gewichtsgrenzen der Alkohole in den Essigsäuresystemen zu berechnen. In den folgenden Tabellen geben

wir berechnete und gefundene Gewichts-, sowie Procentgrenzen der Alkohole in den Essigsäuresystemen. Methylalkohol, welcher bei der Aetherificirung von den anderen Alkoholen stark abweicht, ist nicht in die Tabellen aufgenommen.

	Gewichtsgrenzen d. Alkohole in den Essigsäuresystemen.	
	Gefunden.	Berechnet.
Aethylessigsaures System	30,62	30,62
Propylessigsaures „	40,24	40,11
Butylessigsaures „	49,86	49,86
Norm. amylessigsaures System	59,48	—
„ hexylessigsaures „	69,10	—
„ heptylessigsaures „	78,72	—
„ octylessigsaures „	88,34	—

	Procentgrenzen d. Essigsäuresysteme.	
	Berechnet.	Gefunden.
Aethylessigsaures System	66,57	66,57
Propylessigsaures „	67,06	66,85
Norm. butylessigsaures System	67,38	67,38
„ amylessigsaures „	67,59	—
„ hexylessigsaures „	67,74	—
„ heptylessigsaures „	67,86	—
„ octylessigsaures „	67,95	—

In dieser Tabelle wurde die gefundene Grenze des octylessigsauren Systems nicht aufgenommen, da dieses System unter diesen Bedingungen nicht homogen ist, die Procentgrenze desselben also von den Bedingungen des Versuchs abhängt.

Was die beiden angeführten Tabellen betrifft, so könnte man wörtlich dieselben Bemerkungen daran knüpfen, welche schon hinsichtlich der Grenzen der Säuren gemacht worden sind. Die Tabelle der Gewichtsgrenzen zeigt das Vorhandensein einer constanten homologen Differenz und somit die Anwendung des Gesetzes der Homologen auch in diesem Falle. Die Grösse der angeführten Differenz ist etwas kleiner, als die bei den Säuren gefundene, doch werden wir sehen, dass in manchen Fällen sie der letzteren sich nähert.

Auch die Procentgrenzen der Essigsäuresysteme geben

zu den nämlichen Bemerkungen Anlass, wie die bei den Säuren gemachten. Wieder treffen wir die grössten Differenzen zwischen den Procentgrenzen der ersten Glieder der Reihe an, sodann vermindern sich diese Differenzen ziemlich rasch, aus demselben Grunde, welcher bei den Säuren erörtert wurde. Folgende sind diese Differenzen:

0,49 0,32 0,21 0,15 0,12 0,09

Auch diese Differenzen sind kleiner, als die bei den Säuren gefundenen, und zeigen, dass auch die Grenzen der Essigsäuresysteme höherer Alkohole gleiche Grenzen zeigen werden, und diese Erscheinung wegen kleiner Differenzen schneller eintreten wird, als bei den Säuren. Die Procentgrenzen der Essigsäuresysteme des Heptyl- und Octylalkohols sind einander so nahe, dass sie sich bei dem Versuche als identisch erweisen werden.

Nur ein Merkmal unterscheidet die Grenzenregelmässigkeiten der Alkohole von denen der Säuren. Bei den letzteren war die homologe Differenz zwischen den Gewichtsgrenzen in allen Fällen eine und dieselbe = 10,29. Bei den Alkoholen variirt die homologe Differenz je nach den Säuresystemen. Um diese Differenz in den verschiedenen Aethern aus den bei den Säuren gegebenen Tabellen der Procentgrenzen der Isobutyl- und Aethylsysteme verschiedener Säuren zu ermitteln, sind die Gewichtsgrenzen des Isobutylalkohols und des Aethylalkohols zu berechnen. Bei der Zusammenstellung der berechneten Gewichtsgrenzen würden alle Systeme dieselbe Differenz geben, wenn diese in allen Reihen die gleiche wäre. Dem ist jedoch nicht so, wie aus folgender Tabelle erhellt:

	Gewichtsgrenzen der Alkohole in den betreffenden Systemen.		
	Aethylalkohol.	Isobutylalkohol.	Differenz.
Essigsäuresystem	30,62	49,86	19,24
Propionsäuresystem	31,22	50,70	19,48
Norm. Buttersäuresystem	31,63	51,28	19,65
„ Valeriansäuresystem	31,93	51,71	19,78
„ Capronsäuresystem	32,15	52,04	19,89
„ Heptylsäuresystem	32,33	52,29	19,96
„ Octylsäuresystem	32,48	52,50	20,02

Wie man sieht, variirt die Differenz für $2CH_2$ von 19,24 bis 20,2. Die Regelmässigkeit, mit der diese Veränderung stattfindet, zeigt, dass deren Ursache nicht in den Fehlern der Versuche gesucht werden kann; dieselben sind, da wir von den berechneten Procentgrenzen ausgingen, möglichst eliminirt. Um die Differenz grösser zu nehmen, haben wir sie für $2CH_2$ berechnet. Die homologe Differenz der Gewichtsgrenzen der Alkohole in verschiedenen Säuresystemen ist in folgender Tabelle gegeben.

	Homologe Differ. d. Gewichtsgrenzen d. Alkohole in d. betr. Aethern.
Essigsäureäther	9,62
Propionsäureäther	9,74
Norm. Buttersäureäther	9,82
„ Valeriansäureäther	9,89
„ Capronsäureäther	9,94
„ Heptylsäureäther	9,98
„ Oetylsäureäther	10,01

Die homologe Differenz nähert sich allmählich der, welche bei den Säuren gefunden war.

III.

In diesem Abschnitte gedenke ich, die Regeln zur Berechnung der Grenzen verschiedener Alkohole und Säuren zu besprechen. Diese Berechnung gründet sich auf den in den beiden ersten Abschnitten dieser Arbeit ermittelten Regelmässigkeiten in den Gewichtsgrenzen der Alkohole und Säuren in ihren Aethylsystemen, und wird vermittelst der schon oft angewendeten Formel

$$a + nd$$

ausgeführt. Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie früher. Die Berechnung kann auf zweierlei Art gemacht werden, vermittelst der Gewichtsgrenzen der Alkohole oder der der Säuren.

a) Aus den Gewichtsgrenzen der Säuren. Um die Grenze eines Systems, aus Alkohol und Säure bestehend, zu ermitteln, geht man von der Gewichtsgrenze des Essigsäuresystems desjenigen Alkohols aus, welcher in dem System, dessen Grenze man berechnet, enthalten ist. Die Gewichts-

grenzen der Essigsäure in den verschiedenen Alkoholsystemen (a der Formel) sind die folgenden:

		Werthe von a.
Aethylessigsaures	System	39,94
Propylessigsaures	„	40,23
Butylessigsaures	„	40,42
Amylessigsaures	„	40,55
Hexylessigsaures	„	40,64
Heptylessigsaures	„	40,71
Octylessigsaures	„	40,77

Zu einem dieser Werthe wird n mal die homologe Differenz der Gewichtsgrenzen der Säuren, also 10,29, hinzuaddirt.

Beispiel. Es sei die Grenze des butylcapronsauren Systems zu berechnen. Für die Butylsysteme ist $a = 40{,}42$, folglich

$$40{,}42 + 4 \,.\, 10{,}29 = 81{,}58$$

Die Gewichtsgrenze des butylcapronsauren Systems ist = 81,58; die Procentgrenze ist $= \frac{81{,}58 \,.\, 100}{116} = 70{,}33$.

Die Vorzüge dieser Berechnungsart bestehen darin, dass in allen Reihen der Aether wir eine und dieselbe, gut bestimmte homologe Differenz, 10,29, haben. Der Uebelstand besteht in der Nothwendigkeit, von der theoretischen Gewichtsgrenze der Essigsäuresysteme ausgehen zu müssen, die wegen der Nichthomogenität der Systeme für die höheren Alkohole nicht geprüft werden können.

b) Aus den Gewichtsgrenzen der Alkohole. a ist in diesem Falle die Gewichtsgrenze des Aethylalkohols in den verschiedenen Säuresystemen:

	Werthe von a.
Essigsäureäthyläther	30,62
Propionsäureäthyläther	31,22
Norm. Buttersäureäthyläther	31,63
„ Valeriansäureäthyläther	31,93
„ Capronsäureäthyläther	32,15
„ Heptylsäureäthyläther	32,33
„ Octylsäureäthyläther	32,48

Zu dem geeignet gewählten Werthe von a fügt man $(n-2)$mal die homologe Differenz, welche in diesem Falle nicht constant ist, sondern nach der Aetherart variirt. Folgende Tabelle enthält die Werthe von d.

	Werthe von *d*.
Essigsäureäther	9,62
Propionsäureäther	9,74
Norm. Buttersäureäther	9,82
„ Valeriansäureäther	9,89
„ Capronsäureäther	9,94
„ Heptylsäureäther	9,98
„ Octylsäureäther	10,01

Beispiel. Die Grenze des isobutylcapronsauren Systems wurde nach dieser zweiten Methode bestimmt: *a* ist für den Capronsäureäthyläther = 32,15; *d* für den Capronsäureäther ist = 9,94, folglich

$$32{,}15 + 2 . 9{,}94 = 52{,}03.$$

Die Procentgrenze ist $= \frac{52{,}03 . 100}{74} = 70{,}31$.

Bei dieser Berechnungsart haben *a* und *d* verschiedene Werthe je nach dem System, dessen Grenze man berechnet. Was nun die Werthe von *a* betrifft, so sind sie ziemlich genau bestimmt, und bei den ersten, sowie bei den letzten Gliedern der Reihe durch das Experiment controlirt. Zur Bestimmung von *d* sind wenige Experimentaldata vorhanden, und demnach ist ihre Genauigkeit nicht in allen Fällen geprüft. Daher gebe ich der ersten Berechnungsart den Vorzug.

Ob sich die angegebene Methode der Berechnung der Aetherificirungsgrenzen nur auf die Systeme der in den Tabellen angeführten normalen Alkohole und Säuren beschränkt, oder ob sie auch für zusammengesetztere Glieder dieser Reihen der Alkohole und Säuren anzuwenden ist, kann nur durch das Experiment entschieden werden. Approximativ kann für die höheren Glieder der Reihe die Grenze bestimmt werden, falls diese Alkohole und Säuren homogene Systeme geben.

Ich möchte am Schlusse dieses Abschnittes die Hoffnung aussprechen, dass auch in anderen Reihen von Alkoholen und Säuren der Einfluss des Moleculargewichts auf die Aetherificirungsgrenzen in ebenso einfachen, der Berechnung zugänglichen Regelmässigkeiten sich kund geben werde.

IV.

In den vorhergehenden Abschnitten haben wir diejenige Periode der Reaction zwischen normalen Alkoholen und

Säuren studirt, wenn das Gleichgewicht eingetreten ist, welches bedingt wird durch die Gleichheit der Geschwindigkeit einander entgegengesetzter Reactionen, nämlich der Bildung des Aethers aus dem Alkohol und der Säure, und dessen Zersetzung durch das gebildete Wasser. Wir wenden uns jetzt zum Studium des Einflusses des Moleculargewichts der normalen Alkohole und Säuren auf die Geschwindigkeit der Aetherificirung in derjenigen Periode, in welcher das Gleichgewicht noch nicht eingetreten ist.

Auch in Bezug auf die Geschwindigkeit der Aetherificirung werden wir die Procentgeschwindigkeit, also diejenige, welche auf 100 Theile der an der Reaction theilnehmenden Alkohole und Säuren berechnet ist, von der Gewichtsgeschwindigkeit unterscheiden, welche auf die Moleculargewichte der Alkohole und Säuren berechnet ist. Diese Berechnungen werden in derselben Weise ausgeführt, wie es im I. Abschnitt bei den Grenzen erörtert wurde.

1. Einfluss des Moleculargewichts der Alkohole auf die Geschwindigkeit der Bildung essigsaurer Aether. Der Zustand des Gleichgewichts eines aus Alkohol und Säure gebildeten Systems ist, wie schon gesagt, durch die Gleichheit der Geschwindigkeiten der Bildung des Aethers und dessen Zersetzung durch Wasser bedingt. Von dem Beginne der Reaction des Alkohols auf die Säure nimmt die Bildung des Aethers überhand, jedoch findet auch die entgegengesetzte Reaction statt. Indem man experimentell die Geschwindigkeit der Aetherbildung bestimmt, so bestimmt man eigentlich die Differenz der Geschwindigkeiten der genannten Reactionen, die Geschwindigkeiten selbst bleiben aber unbekannt. In jedem Momente der Reaction wechseln diese Geschwindigkeiten, da die Quantitäten der reagirenden Substanzen sich verändern. Jedes Paar, Alkohol und Säure einerseits, andererseits Aether und Wasser, bleiben zwar immer in molecularem Verhältnisse, jedoch vermindert sich die Gewichtsmenge des ersten Paares bis zur Periode des Gleichgewichts, wohingegen die des zweiten Paares wächst. Ist Gleichgewicht eingetreten, so bleiben die Quantitäten der wechselwirkenden Körper unverändert. Wie man sieht, ist

die Reaction der Aetherbildung sehr complicirt — desto wunderbarer ist es, bei Einwirkung normaler Alkohole auf Essigsäure die vollkommenste Identität der verschiedenen Reactionsphasen zu beobachten.

Betrachten wir zunächst die sogenannte Anfangsgeschwindigkeit, brechen wir die Reaction der Alkohole auf Essigsäure nach Verlauf der ersten Stunde ab, so sehen wir, dass die Alkohole die gleiche absolute Procentgeschwindigkeit (im Mittel = 48,75 pCt.) anzeigen. Die Gleichheit der Procentgeschwindigkeiten deutet darauf hin, dass der Einfluss des Moleculargewichts sich auf die Gewichtsgeschwindigkeiten gleichmässig vertheilt. Das Gesetz der Homologen findet auch hier eine Anwendung. Die homologe Differenz der Anfangsgeschwindigkeiten ist = 6,53. Die nach der Formel

$$21{,}52 + (n - 2) \,.\, 6{,}53$$

berechneten und gefundenen Geschwindigkeiten sind in folgender Tabelle gegeben:

	Anfangsgewichtsgeschwindigkeiten d. Alkohole in essigsauren Systemen.	
	Berechnet.	Gefunden.
Aethylalkohol	21,52	21,52
Propylalkohol	28,05	27,90
Butylalkohol	34,58	34,66
Octylalkohol	60,70	60,54

Da die absolute Geschwindigkeit der Aetherbildung, also die Differenz der Geschwindigkeiten zweier Reactionen, dem Gesetze der Homologen gehorcht, so müssen die Geschwindigkeiten der Bildung von Aethern und deren Zersetzung, jede für sich gewonnen, ebenfalls jenem Gesetze folgen. Diese beiden Reactionen müssen, auch in den kleinsten Einzelnheiten, einander vollkommen entsprechen und analoge reciproke Veränderungen während des Verlaufs anzeigen. Bei all der Verwickelung der Processe, welche bei der Aetherbildung statt haben, zeigt sich bei dessen Verlauf die grösste Einfachheit. Noch bemerkenswerther ist folgender Umstand: in welchem Momente man die Reaction unterbrechen mag (bis zum Eintreten der Nichthomogenität im octylessigsauren System), immer stossen wir auf dieselben Regelmässigkeiten.

Nehmen wir z. B. die absoluten Geschwindigkeiten nach vier Stunden und rechnen sie in Gewichtsgeschwindigkeiten um, so finden wir abermals eine homologe Differenz = 8,43.

	Gewichtsgeschw.	Homol. Differenz.
Aethylalkohol	29,31	
		8,36
Propylalkohol	37,67	
		$8{,}53 = \frac{42{,}64}{5}$
Octylalkohol	80,31	

Es zeigt somit der ganze Verlauf der Aetherbildung bei den primären Alkoholen, sowie die Periode des Gleichgewichts eine Reihe von Regelmässigkeiten. Bei gleichen Bedingungen ist es das Moleculargewicht des Alkohols, welches den Verlauf der Reaction bestimmt.

2. **Einfluss des Moleculargewichtes der Säuren auf die Geschwindigkeit der Bildung ihrer Isobutyläther.** Die Aetherbildung verläuft bei den normalen Säuren unter noch complicirteren Bedingungen, als es bei den Alkoholen der Fall war, und unterscheidet sich hauptsächlich dadurch, dass bei den Säuren die absoluten Geschwindigkeiten der Aetherbildung nicht gleich sind. Der Einfluss des Moleculargewichts der Säuren zeigt sich in dem Grösserwerden der Anfangsgewichtsgeschwindigkeiten, wobei man jedoch keine Regelmässigkeit bemerkt.

	Anfangsgewichtsgeschw.
Essigsäure	26,61
Propionsäure	30,47
Buttersäure	29,26
Capronsäure	38,37
Octylsäure	44,43

In dem ersten Abschnitte dieser Arbeit wurde gezeigt, dass, sobald die Periode des Gleichgewichts erreicht ist, die Regelmässigkeiten in der Aetherbildung im Zusammenhange mit dem Moleculargewicht der Säuren zum Vorschein kommen.

Die Aufgabe — den Einfluss des Moleculargewichts der Homologen auf den Verlauf unvollständiger Reactionen zu erforschen — ist gelöst; die Anwendung des Gesetzes der Homologen findet eine weitere Anwendung. Diesem Gesetze

gehorchen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Homologen, sowie ihre vollständigen oder unvollständigen Reactionen.

Petersburg, Februar 1882.

Ueber das Verhalten des Tellurs zu Schwefelsäureanhydrid und zu Schwefelsäurehydraten;

von

Rudolph Weber.

Müller von Reichenstein beobachtete bereits, dass das Tellur in Vitriolöl sich auflöst, und dass letzteres dabei amethystroth sich färbt. Er erblickt in diesem, bei einem anderen Elemente nicht bemerkten Verhalten einen Beweis für die Eigenthümlichkeit des von ihm entdeckten Metalles.

Nach Klaproth's[1]) Beobachtungen bewirken schon geringe Mengen dieses Metalles (1 %) eine sehr intensive Färbung. Dieselbe verschwindet beim Erwärmen unter Bildung eines weissen oxydischen Absatzes, sowie auch beim Verdünnen der Säure mit Wasser, wobei das Tellur in fein zertheiltem Zustande abgeschieden wird.

Diese ersten Untersuchungen lassen die Frage über die Natur dieser rothen Lösung unberührt. Erst Magnus[2]) geht hierauf ein und spricht die Ansicht aus, dass die gefärbte Schwefelsäure metallisches Tellur als solches gelöst enthalte, dass sie der Auflösung des Schwefels und des Selens in jener Säure entspreche, dass eine Oxydation des Tellurs bei diesem Lösungsvorgange nicht stattgefunden habe, dieselbe vielmehr, und zwar unter Entfärbung der Flüssigkeit, erfolge, wenn sie während längerer Zeit der feuchten Luft ausgesetzt bleibe. Schweflige und tellurige Säure treten dann auf.

[1]) Crelle's Ann. 1, 98 (1798).
[2]) Pogg. Ann. 10, 492; 14, 328.



Dieser Annahme gegenüber machte Fischer[1]) geltend, dass die grosse Farbendifferenz zwischen dem Tellur und jener Lösung auf einen chemischen Vorgang hinweise, dass ein von der Säure gelöstes Oxydationsprodukt des Tellurs wahrscheinlich entstanden sei, welches beim Verdünnen mit Wasser zersetzt werde. Hierfür spricht seiner Auffassung nach der Umstand, dass durch Wasser nicht alles Tellur abgeschieden, vielmehr ein bemerkbarer Antheil (als Oxyd) von der verdünnten Säure zurückgehalten wird.

Dieser Gegenstand ist in der Folgezeit zu einer Streitfrage geworden[2]), welche indessen durch die geltend gemachten Thatsachen ihrer Entscheidung nicht näher geführt worden ist, indem dieselben eine Aufklärung über die Natur des roth färbenden Agens nicht ergeben.

Der Verfasser[3]) hat eine Untersuchung über die bei der Einwirkung von Schwefel und Selen auf durchaus reines, von Hydrat freies Schwefelsäureanhydrid entstehenden Körper ausgeführt, welche sich als aus S_2O_3, $SSeO_3$ bestehend ergaben. Die Existenz dieser Verbindungen, die durch ihre Unlöslichkeit in reinem Anhydrid dargebotene Möglichkeit, sie zu isoliren, liess der Vermuthung Raum geben, dass auch eine analoge Tellurverbindung besteht und diese der Schwefelsäure die amethystrothe Färbung ertheilt.

Die nachstehend dargelegten Thatsachen sind das Ergebniss der nach dieser Richtung angestellten Untersuchung, bei deren Ausführung der Verfasser sich der umsichtigen Beihülfe des Hrn. O. Lerch zu erfreuen hatte.

Die wesentlichste Vorbedingung ist die vollständige Reinheit des Anhydrids. Um es von dieser Beschaffenheit zu erhalten, diente der Apparat, welchen der Verfasser[4]) bei der Untersuchung über die Eigenschaften des reinsten Anhydrids (das erst bei 14,8° zu wasserklaren Krystallen erstarrt und selbst nach monatelanger Erstarrung bei einer wenig höheren Temperatur wieder völlig flüssig wird) ange-

---

[1]) Pogg. Ann. **12**, 153.
[2]) Das. **15**, 77; **16**, 118.
[3]) Das. **156**, 531.
[4]) Das. **159**, 313.

wendet hat. Derselbe besteht aus einem 5—8 Mm. weiten, dreischenkelig gebogenen Glasrohre, dessen kürzester Schenkel als Reservoir für das aus Vitriolöl hergestellte, durch Umdestillation gereinigte Anhydrid dient. Sehr vorsichtig wird daraus das Anhydrid in den nach der Einfüllung abgeschmolzenen zweiten Hauptschenkel destillirt, und nachdem es behufs Aufnahme der an der Rohrwand haftenden Antheile von Hydrat zurückgegossen, wiederum destillirt. Nun wird der den grössten Theil beigemischten Hydrats enthaltende kürzeste Schenkel (das Reservoir) abgeschmolzen und darauf vorsichtigst die Destillation in dem zweischenkeligen Rohre vollführt. Es ist merkwürdig, wie leicht dabei etwas Hydrat mit übergeführt wird, und dieses veranlasst die Erstarrung des Destillates, ändert die Eigenschaften des Anhydrids vollständig.

Nun trennt man die Schenkel und trägt fein gepulvertes, völlig trocknes Tellur in kleinen Mengen in das Anhydrid ein, wobei unter Erwärmung eine Einwirkung stattfindet. Zweckmässig ist es, das Anhydrid in ein mit einem sorgfältig eingeriebenen Glasstöpsel versehenes Rohr (80—100 Mm. lang) zu giessen und ein Gefäss mit lauwarmem, desgleichen mit kaltem Wasser zur Hand zu halten.

Das eingetragene Tellurpulver nimmt alsbald eine rothe Farbe an und verwandelt sich in eine zähe Masse. Damit dieselbe nicht Tellur unverändert einschliesst, sollen neue Zusätze erst nach der Umwandlung der früheren erfolgen. Dass dieses geschehen, bekundet die Farbe. Dabei ist mit Vorsicht der geeignete Temperaturgrad, 30°—35°, einzuhalten. Bei zu niederer Temperatur reagirt das Tellur nur langsam auf das Anhydrid, welches dann auch leicht erstarrt, und bei zu starkem Erwärmen erfolgt leicht eine Zersetzung unter Entwicklung von schwefliger Säure. War das Anhydrid völlig frei von Hydrat, so bleibt das über der entstandenen, dunkelrothen Verbindung stehende Anhydrid völlig ungefärbt; hat es dagegen Hydrat enthalten oder während der Operation Wasser aufgenommen, so tritt eine schwächere oder stärkere Färbung in Folge der Löslichkeit jenes Körpers ein.

Nachdem bei Beachtung obiger Cautelen etwa 1—1,5 Grm. Tellur portionsweise eingetragen worden, drückt man die zähe Masse mittelst eines Glasstabes zusammen. Möglichst vermeidet man deren Verbreitung über grössere Glasflächen, da sie schwer davon ablösbar ist. Nachdem das überschüssige Anhydrid abgegossen, der Rest durch Abtropfen möglichst beseitigt ist, verdunstet man das an der Glaswand des oberen leeren Theils der Röhre anhaftende Anhydrid höchst vorsichtig und kühlt dann deren unteren Theil ab. Dadurch wird der rothe Körper fester und lässt sich nun als Continuum mittelst eines Platinspatels aus dem Glase herausheben. Geringe Mengen von Anhydrid haften ihm unvermeidbar an.

Die Eigenschaften dieser Substanz betreffend, so ist dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur zähe und wird beim Erkalten starr. Ein krystallinisches Gefüge ist nicht erkennbar. Sie ist nur in dünnen Schichten durchsichtig, zeigt die Amethystfarbe jener fraglichen Tellurlösung. Sie ist höchst zersetzlich, hält sich selbst in zugeschmolzenen Glasröhren bei gewöhnlicher Temperatur nur kurze Zeit. Sie färbt sich schwarz durch ausgeschiedenes Tellur, haucht schweflige Säure aus. Gelindes Erwärmen beschleunigt die Zersetzung. Auf dem Wasserbade erwärmt, verbleibt unter heftiger Entwickelung von schwefliger Säure und von etwas Anhydrid ein graues Gemisch von Tellur und telluriger Säure. Mit Feuchtigkeit zersetzt sie sich unter Bildung jener Produkte momentan; Nebenumstände (Wärme, Menge des Wassers) bedingen deren Mengenverhältniss. Vitriolöl und englische Schwefelsäure lösen sie auf und erhalten die charakteristische Amethystfarbe. Völlig reines Anhydrid löst sie nicht auf. Die Analyse wurde folgendermaassen ausgeführt: Die Substanz wurde, um der Zersetzung möglichst vorzubeugen, in einem kühlen Raume unter Anwendung eines abgekühlten, mit gut schliessendem Glasstöpsel versehenen Rohres gewogen und in einen genügend weiten Porcellantiegel gebracht. Nachdem durch vorsichtiges Erhitzen des Tiegels auf dem Wasserbade die Zersetzung erfolgt war, wurde, um das Tellur vollständig zu oxydiren, verdünnte Salpetersäure zugefügt.

Der Inhalt des Tiegels wurde auf dem Wasserbade eingetrocknet, und die weisse Masse mit einer kleinen Flamme bis zur Beseitigung der verbliebenen Reste Schwefelsäure erhitzt, wobei die tellurige Säure schmilzt. Bei vorsichtiger Operation entstehen dabei keine das Resultat beeinträchtigende Verluste an telluriger Säure. Aus den Mengen der tellurigen Säure wurde der Tellurgehalt der Substanz berechnet. Letzterer ist aus anderen Proben auch auf die Weise direct bestimmt worden, dass eine mit Salpeter- und etwas Salzsäure hergestellte, verdünnte Lösung der gewogenen Substanz mit schwefliger Säure behandelt, das Tellur metallisch gefällt, auf ein tarirtes Filter gebracht und damit gewogen worden ist. Letztere umständlichere Methode führte zu dem gleichen Resultate.

Die Analyse ergab folgende Zahlenbeträge:

Substanz.	Tellurige Säure.	Tellur in Proc.
1,655	1,262	61,00
1,252	0,963	61,53
1,370	1,038	60,61
0,792	0,612	61,81
1,025	0,782	61,45

Die nach der anderen Methode ausgeführte Analyse ergab:

Substanz.	Tellur.	Tellur in Proc.
0,846	0,514	60,40

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$Te\,SO_3,$$

nach welcher die Zusammensetzung sich berechnet:

Tellur	61,54
Schwefel	15,39
Sauerstoff	23,07
	100,00

Dieser Körper ist also das Analoge der von dem Verfasser früher beschriebenen Schwefel- und Selenverbindungen. Er entsteht unter gleichen Umständen wie diese und zeigt das gleiche Verhalten zu reinem Anhydrid, er ist darin unlöslich und von dem Ueberschusse desselben mechanisch

trennbar. Durch seine Darstellung ist die Reihe dieser eigenthümlichen Verbindungen, welche die Gruppe des Schwefels bei der Einwirkung auf Anhydrid liefert:

$$S_2O_3;\ SeSO_3;\ TeSO_3$$

vervollständigt, und die auf so vielen anderen Motiven beruhende Zusammengehörigkeit jener Elemente findet auch darin wieder einen Anhalt.

Eine überraschende Zufälligkeit ist die prachtvolle Färbung jener Körper, resp. deren Lösungen in anhydridreicher Schwefelsäure. Die Schwefelverbindung hat eine tiefe, gesättigte Lasurfarbe und wirkt auf jene Schwefelsäure sehr stark tingirend. Die im isolirten Zustande weniger intensiv gefärbte Selenverbindung ertheilt der Schwefelsäure, worin sie leicht sich löst, eine sehr schöne smaragdgrüne Farbe, und einen prachtvoll amethystrothen Ton zeigt die Schwefelsäure, worin die Tellurverbindung aufgelöst ist.

Die leichte Zersetzbarkeit im isolirten Zustande ist den drei Verbindungen gemeinsam; die Schwefelverbindung steht obenan; nur in sehr kühlen Räumen ist sie für die Versuchsdauer zu erhalten. In viel Anhydrid enthaltender Schwefelsäure gelöst, ist sie haltbarer. Sehr leicht zerfällt auch die isolirte Tellurverbindung; wesentlich haltbarer ist sie in Lösung, und diese ist wiederum haltbarer als die Lösung der Schwefelverbindung. Am haltbarsten ist die Selenverbindung; sie kann in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden. Auch ihre grüne Lösung ist ungleich beständiger.

Bemerkenswerth ist auch noch der verschiedene Grad der Zersetzlichkeit jener drei Körper, welcher sich bei der Berührung mit hydratischer Schwefelsäure von verschiedener Concentration ankündigt. Die blaue Schwefelverbindung wird nicht unverändert von englischer Schwefelsäure aufgenommen, es entsteht vielmehr eine gelbbraune Lösung, während sowohl die Tellur- als auch die Selenverbindungen mit ihren charakteristischen Farben darin sich lösen. Bei Verdünnung der englischen Säure zeigte sich nun als die Grenze, bei welcher die Tellurverbindung noch eben, obschon auch nur eine kurze Zeit, sich erhält, eine Säure, welche mit der gleichen Menge Wasser, als sie gebunden enthält, vermischt ist.

Leichter zerfällt die Selenverbindung; die Grenze liegt bei einem Verdünnungsgrade, repräsentirt durch den Zusatz der halben Menge des gebundenen Wassers.

Aus dem Vorstehenden dürfte die von Müller von Reichenstein beobachtete Erscheinung ihre Erklärung finden. Es bildet sich obige Verbindung aus dem Anhydrid, resp. den höheren Hydraten des Vitriolöles sehr leicht; dieselbe löst sich in der überschüssigen Säure auf, färbt sie amethystroth. Sie wird, wie auch im isolirten Zustande, durch Wasser zersetzt; dabei scheidet Tellurmetall sich ab und es entsteht zugleich tellurige Säure.

Englische Schwefelsäure, welche schwerer zersetzt wird, wirkt schwieriger ein. Die Lösung des Tellurs erfolgt schnell bei mässigem Erwärmen.

Ueber das Verhalten des Jods zu Schwefelsäureanhydrid und zu den Schwefelsäurehydraten;

von

Demselben.

Es liegen über diesen Gegenstand nur vereinzelte und überdies mit einander nicht im Einklange stehende Beobachtungen vor.

Bussy[1]) führt an, dass Jod und dieses Anhydrid zu einer blaugrünen Flüssigkeit sich vereinen.

Wach[2]) beschreibt drei verschieden gefärbte Verbindungen, entstehend durch directe Einwirkung von Jod auf Anhydrid (in zugeschmolzenen, knieförmig gestalteten Glasröhren) bei wechselnden Mengenverhältnissen beider Körper. Die am meisten Jod enthaltende sei braun, die an Jod ärmste grün und die zwischen beiden stehende blau gefärbt.

---

[1]) Ann. chim. phys. [2] 26, 419.

[2]) Schweigg. Journ. f. Phys. u. Chem. 50, 37.

Durch Erhitzen seien sie leicht zersetzbar; die blaue Verbindung gehe unter Verlust von Anhydrid in die braune über.

Nach Fischer's[1]) Angabe haben die blaue und die grüne Verbindung nur ephemere Existenz; die braune allein sei beständig.

Wenn man nun die namhaften Schwierigkeiten, welche die Darstellung des reinen Anhydrids darbietet, gegenüber der früheren, primitiven Herstellungsweise erwägt, so erscheint es nicht zweifelhaft, dass das zu jenen Versuchen verwendete Präparat mit merklichen Mengen von Hydrat behaftet gewesen ist. Darin finden die Abweichungen der älteren Angaben ihre Erklärung, wie es aus Nachstehendem ersichtlich ist.

Die folgenden Versuche wurden mit Präparaten ausgeführt, welche unter Berücksichtigung aller Cautelen hergestellt worden sind.

Sorgfältig getrocknetes Jod wurde in reines, flüssiges Anhydrid gebracht, das in dem einen Schenkel einer knieförmigen Glasröhre enthalten war. Zu dem Ende wurde der zweite Schenkel unten geöffnet und nach dem Einschütten des (gewogenen) Jods wieder zugeschmolzen. Das Anhydrid muss dem Jod gegenüber vorwalten.

Unter gelinder Wärmeentwicklung wird nun das Jod aufgenommen. Aus demselben und einem seiner Menge genau entsprechenden Theile Anhydrid entsteht ein dunkelgrünbraun gefärbtes, dickflüssiges Liquidum, das unter dem ungebundenen, völlig farblos bleibenden Anhydrid zu Boden sinkt, sich mit letzterem nicht mischt, davon sich vielmehr nach wiederholtem Schütteln derart trennt, dass das überschüssige Anhydrid absolut farblos, wie eine Oelschicht, darüber sich ansammelt. Auch durch Erwärmen selbst bis zum Siedepunkte des Anhydrids wird die entstandene Substanz nicht befähigt, mehr Anhydrid zu binden.

Ein Gehalt an Hydrat bewirkt, wenn solcher gering ist, dass das überstehende Anhydrid blau gefärbt erscheint. Ist

---

[1]) Pogg. Ann. 16, 121.

er grösser, so findet keine Ausscheidung des Ueberschusses statt; das Gemisch ist dann blau oder grün.

Von dem überschüssigen reinen Anhydrid lässt sich die theerige Masse der Hauptsache nach durch Abgiessen (in den anderen Schenkel) befreien; durch vorsichtiges Erwärmen der Oberflächenschicht kann man den oben schwebenden Rest beseitigen und das Produkt derart rein darstellen, dass bei der Analyse übereinstimmende Zahlen sich ergeben.

Das Produkt ist dunkel-braungrün gefärbt. Mit reinem Anhydrid vermischt es sich nicht; dagegen nimmt es Jod auf. An der Luft raucht es stark. Es erstarrt, indessen weniger leicht als gewöhnliches Anhydrid, krystallinisch. Beim Erwärmen schmilzt es leicht wieder vollständig. Auf den Siedepunkt des Anhydrids erhitzt, entweicht daraus ein Theil des letzteren; allein es findet eine vollständige Scheidung nicht statt.

Die Zusammensetzung kann einfach durch Ermittelung der Menge Anhydrid festgestellt werden, welche eine gewisse Quantität Jod zu binden vermag. Zu dem Ende wurde das Anhydrid in obiger Weise unter Anwendung eines etwa 6 Mm. weiten Rohres rein dargestellt; es wurde dann von dem leeren Schenkel etwa der halbe untere Theil abgetrennt, nun eine zur Bindung des Anhydrids nicht ausreichende Menge trocknen Jods eingetragen und das Rohr dann wieder zugeschmolzen. Nachdem durch Schütteln und Erwärmen die Vereinigung, durch Stehen die Trennung vom überschüssigen Anhydrid erfolgt war, wurde letzteres in den anderen Schenkel abgegossen, und der oben schwebende geringe Rest, sowie der an der Rohrwand anhaftende mittelst einer kleinen Flamme verdunstet. Dann wurde das Rohr einige Centimeter über der Flüssigkeit abgeschnitten und behufs der Wägung rasch in ein mit einem dichten Glasstöpsel versehenes Rohr gebracht.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

Jod.	Daraus entstandener Körper.	Jod in Proc.
1,345	3,890	34,57
1,268	3,709	34,18

Jod.	Daraus entstandener Körper.	Jod in Proc.
1,364	3,969	34,36
1,264	3,660	34,53
1,556	4,463	34,86

Bemerkenswerth ist es, dass die Bestandtheile dieses vom überschüssigen Anhydrid mechanisch sich abscheidenden Körpers in einem bestimmten, einfachen Verhältnisse zu den Aequivalentgewichten derselben stehen. Dasselbe drückt sich nämlich durch die Werthe: $1 J_2$ zu $6 SO_3$ aus. Ein diesem Mischungsverhältnisse entsprechender Körper würde enthalten:

Anhydrid	65,41
Jod	34,59
	100,00

Die Eigenart der Bildung dieses Körpers, die spontane, so vollständige Abtrennung von dem Ueberschusse des Anhydrids, die Farbe, welche von der seiner Bestandtheile erheblich abweicht, die Zusammensetzung, welche zu den Aequivalenten seiner Conponenten in einem einfachen Zahlenverhältnisse steht: weisen auf das bestimmteste darauf hin, dass die Vereinigung beider Körper eine innigere ist, als bei einer gewöhnlichen Auflösung, einer einfachen Mischung. — Dennoch ist diese Vereinigung eine lockere, denn bereits bei dem Siedepunkte des Anhydrids trennt sich, wie oben bemerkt, ein Theil desselben ab.

Jod und Anhydrid vereinigen sich noch in zwei anderen Gewichtsverhältnissen zu Körpern, bei welchen die Bindung eine entschieden intensivere ist, deren Zusammensetzung wiederum, und zwar noch einfacheren Aequivalentverhältnissen entspricht. Sie entstehen beim Erhitzen des ersteren.

Erwärmt man die beschriebene Substanz etwas über den Siedepunkt des Anhydrids (46,2°), so trennt ein gewisser Theil desselben sich leicht ab; dann aber tritt ein durch die wesentlich grössere Stabilität des verbleibenden Körpers sich charakterisirendes Stadium ein. Dasselbe liegt innerhalb der Temperaturregion von 80°—100°.

Um die Vorgänge zu verfolgen, wurde der eine Schenkel

der knieförmigen Glasröhre, in welcher sich eine gewogene Menge Jod neben einer ausreichenden Quantität von Anhydrid befand, in einem Wasserbade während längerer Zeit auf constante, dem Siedepunkte des Wassers nahe liegende Temperaturen erhitzt, und der andere Schenkel mit kaltem Wasser umgeben. Dabei geht der grössere Theil des unter solchen Verhältnissen sich abtrennenden Anhydrids leicht über; eine längere Dauer der Erhitzung ist zur Ueberführung des Restes nothwendig.

Nach 1—1$^1/_2$ stündiger Erhitzung wurde, um die Zusammensetzung des verbliebenen Körpers zu untersuchen, der Rohrschenkel abgetrennt und, wie oben beschrieben, gewogen. Die Gewichtsdifferenz ergiebt die Menge des vom Jod zurückgehaltenen Anhydrids.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

Temperatur.	Zeitdauer.	Jod.	Gewicht d. Verbindung.	Anhydridgehalt in Proc.
90°	1$^1/_2$ Stunde	1,056	1,697	37,17
95°—100°	1 „	1,338	2,187	38,81
95°— 97°	$^3/_4$ „	1,348	2,173	37,97
95°—100°	1 „	1,392	2,265	38,50

Es lassen diese Zahlen die nahe Uebereinstimmung der Zusammensetzung der Körper erkennen, welche bei obiger Variation der Temperatur und der Erhitzungsdauer entstehen.

Die Mengen der Bestandtheile stehen in dem einfachen Verhältnisse der Aequivalentgewichte, welches den Werthen für 1 J_2 und 2 SO_3 entspricht. Die hiernach berechnete procentische Zusammensetzung würde sein:

Anhydrid	38,67
Jod	61,33
	100,00

Dieser Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, zähe; beim Erwärmen wird er dünnflüssiger. Er ist rein braun gefärbt und nur in dünnen Schichten durchsichtig. An der Luft stösst er Nebel aus und zersetzt sich mit Wasser unter heftiger Reaction und Ausscheidung von Jod. Schwefelsäure geht in Lösung; andere Körper treten dabei nicht

auf. Beim Erhitzen auf 100° entwickeln sich daraus keine Dämpfe von Jod; in reichlichem Maasse dagegen erscheinen sie, wenn eine freies Jod enthaltende Röhre auf die gleiche Temperatur gebracht wird.

Die durch ein so einfaches Zahlenverhältniss der Aequivalente sich ausdrückende Zusammensetzung, die Stabilität des Körpers selbst bei so weit über dem Siedepunkte des Anhydrids liegenden Temperaturen motiviren die Auffassung, dass mit der Annahme einer einfachen Mischung, resp. Auflösung diese Eigenschaften und Erscheinungen sich nicht in Einklang bringen lassen; hier handelt es sich vielmehr um eine festere Bindung.

Wird dieser Körper nun einer namhaft höheren Temperatur ausgesetzt, so entweicht wiederum ein Theil des Anhydrids. Die Zersetzung aber schreitet langsam vorwärts. Auf 130° während ca. $1^1/_2$ Stunden erhitzt, betrug der Gehalt an Anhydrid noch 31 %. — Wenn nun die Erhitzung auf eine dem Siedepunkte des Jods nahe liegende Temperatur, 160° bis 170°, gesteigert wird, so findet auch dann keine totale Ausscheidung des Anhydrids statt, sondern es verbleibt ein Körper von bestimmter Zusammensetzung, dem einfachsten Verhältnisse der Aequivalentgewichte: $1 J_2$ zu $1 SO_3$ entsprechend.

Wie bei den beiden ersten Körpern wurde auch hier die Zusammensetzung aus der Zunahme des Gewichtes des Jods ermittelt, welche durch das bei jener Temperatur davon zurückgehaltene Anhydrid entstanden ist. Zu diesen Versuchen diente ein Oelbad.

Folgende Zahlen ergaben sich:

Temperatur.	Dauer der Erhitzung.	Jod.	Daraus entstandene Verbindung.	Anhydrid in Proc.
165°—170°	$1^1/_2$ Stdn.	1,452	1,904	23,73
170°—173°	$1^1/_4$ „	1,370	1,817	24,60
170°—172°	$1^1/_4$ „	1,369	1,811	24,46
170°—175°	1 „	1,364	1,792	23,89

Ein dem Aequivalentverhältnisse $1 J_2$ zu $1 SO_3$ entsprechend zusammengesetzter Körper würde bestehen aus:

Anhydrid	23,96
Jod	76,04
	100,00

Dieser Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur fest; er sieht dem Jod ähnlich, zersetzt sich mit Wasser, indessen unter wesentlich schwächerer Reaction, als die beiden anderen. Bei 160°—170° findet eine Verflüchtigung in geringem Maasse statt; bei höherer Temperatur geht die Destillation, wohl unter partieller Zersetzung, vor sich.

Die Stabilität dieses Körpers bei mehr als 100° über dem Siedepunkte des Anhydrids liegenden Temperaturen bekundet einen Grad der Bindung, welcher die Annahme einer einfachen Auflösung nicht wahrscheinlich macht.

Keiner von diesen drei Körpern zeigt die intensiv blaue oder grüne Farbe der in den citirten Arbeiten von Wach und Fischer beschriebenen. Wie nachstehend näher dargelegt werden soll, entstehen solche Produkte nicht aus reinem, sondern nur aus Hydrat enthaltendem Anhydrid, welches dem Jod gegenüber vorwalten muss.

Ein prachtvoll blau gefärbtes Produkt entsteht bei der Einwirkung von wenig Jod auf Anhydrid, welches nur geringe Mengen von Hydrat beigemischt enthält. Der unbedeutende Hydratgehalt, welcher in dem mit nicht besonderer Sorgfalt hergestellten Anhydrid sich befindet, genügt, um diese Erscheinung hervorzurufen. Der blaue Körper löst sich in dem flüssigen Anhydrid leicht auf, geht beim Erstarren in dessen Krystalle über. Ein mit Hydrat gemischtes Anhydrid, dessen totaler Gehalt an SO_3 auf 97,11 % sich beziffert, färbt sich bei einem geringen Zusatze von Jod prächtig blau. Selbst das von dem Verfasser früher beschriebene Hydrat[1]) $4\,SO_3.H_2O$, welches 94,68 % SO_3 enthält, wird durch Jod noch blau gefärbt.

Wächst der Gehalt an Hydrat, so geht allmählich die blaue Farbe in die smaragdgrüne über. Wiederum löst sich das färbende Agens leicht in der flüssigen Masse auf und tritt auch in die Krystalle derselben ein. Bei noch weiter

[1]) Pogg. Ann. 159, 313.

gesteigertem Gehalte an Hydrat vermindert sich die Reinheit des Farbentons, welcher, die Mischfarben durchschreitend, schliesslich in reines Braun übergeht. Eine der Grenze des Farbenüberganges zu Braun nahe stehende Säure zeigte einen totalen Gehalt von 91,40 % an SO_3. Es nähert derselbe sich dem Mitscherlich'schen Hydrate $2\,SO_3.H_2O$, welches 89,82 % SO_3 enthält.

In der gewöhnlichen rauchenden Schwefelsäure löst das Jod sich schon in der Kälte leicht und zwar mit brauner Farbe auf. Eine solche Lösung, vorausgesetzt, dass sie mit Jod nicht übersättigt ist, färbt sich beim Erhitzen grün und nimmt erst nach einiger Zeit den braunen Farbenton wieder an.

In englischer Schwefelsäure löst das Jod sich nur in geringer Menge; stark erhitzte Säure nimmt beim Eintragen von Jod den manchen Jodlösungen eigenthümlichen rosa Ton an. Diese Säure kann mit den vorstehend beschriebenen braunen Jodlösungen vermischt werden.

Bedingung für die Entstehung der blauen und grünen Körper ist das Vorwalten des Anhydrids gegenüber dem Jod. Durch vermehrten Zusatz von Jod nimmt das azurblau gefärbte Produkt schliesslich eine braune Farbe an.

Zur vorläufigen zahlenmässigen Ermittelung eines solchen Verhältnisses wurden gewogene Mengen des Hydrates $4\,SO_3.H_2O$ mit so viel Jod nach und nach versetzt, bis die rein braune Farbe auftrat. Es waren erforderlich für:

Hydrat.	Jod.
5,550	2,150
5,345	1,925

Diese Mengen stehen in dem Aequivalentverhältnisse:

$$2\,(4\,SO_3\,H_2O) \text{ zu } 1\,J_2,$$

woraus sich die Gruppen bilden lassen:

$$6\,SO_3\,1\,J_2 \text{ und } 2\,(SO_3\,H_2O).$$

Der Verfasser ist mit der Ermittelung dieser Verhältnisse beschäftigt, behält sich weitere Mittheilungen vor.

Berlin, im März 1882.

Ueber Knallquecksilber;

von

E. Carstanjen und **A. Ehrenberg.**

Wenn das Knallquecksilber ein Derivat des Methans ist, der Art, dass in letzterem 2 H-Atome durch ein Atom Quecksilber, eins durch das Radical NO_2 und das letzte durch Cyan ersetzt ist, wie es Kekulé zuerst angenommen hat, so liegt die Frage nahe, ob das Cyan durch eine Stickstoff-, oder durch eine Kohlenstoffaffinität an das Sumpfgas-Kohlenstoffatom gebunden ist. Wir neigten uns zu der Ansicht, dass das erstere der Fall sei, angesichts der Thatsache, dass aus Knallquecksilber durch wenig eingreifende Reactionen Fulminursäure und aus dieser durch Nitriren Trinitroacetonitril entsteht. Aus diesem letzteren Körper bildet sich bekanntlich leicht die Ammonium-Verbindung des Nitroforms. Unter der Voraussetzung also, dass das Cyan des Trinitroacetonitril unverändert aus dem Knallquecksilber in diese Verbindung übergegangen ist, wäre auch schon im Knallquecksilber Bindung des Cyanstickstoffatoms an das Methankohlenstoffatom anzunehmen. Da analoge Verbindungen durch Einwirkung von Säuren unter Abspaltung des Cyankohlenstoffatoms als Ameisensäure zersetzt zu werden pflegen, so unternahmen wir zunächst, die Einwirkung von Säuren auf das Knallquecksilber zu studiren.

Ueber das Verhalten von Knallquecksilber zu Säuren liegen nur die folgenden älteren Angaben vor:

Howard[1]) fand, dass wässerige Salzsäure Knallquecksilber ohne beträchtliche Gasentwickelung zersetze in Quecksilberchlorid und oxalsaures Quecksilberoxydul; mässig verdünnte Schwefelsäure scheide 84% eines nicht verpuffenden weissen Pulvers ab, bestehend aus oxalsaurem Quecksilberoxydul mit Quecksilber (schwefelsaures Quecksilberoxydul nach Berthollet); erhitzte Salpetersäure gebe Kohlensäure,

---

[1]) Philos. Transact. 1800.

Essigsäure und salpetersaures Quecksilberoxyd. — Nach Thénard[1]) erzeugt Salzsäure Quecksilberchlorid und Salmiak. — Nach Ittner bildet sich reichlich Blausäure.[2])

Einwirkung von Salzsäure auf Knallquecksilber.

Wir haben je 100 Grm. etwas feuchtes Knallquecksilber in 300 Grm. conc. reiner Salzsäure unter Erwärmen eingetragen. Es entwickelt sich nur Anfangs eine geringe Menge Blausäure, dagegen reichlich während der ganzen Operation Kohlensäure.

Die Lösung, welche Anfangs viel Quecksilberchlorür abscheidet, wird beim Erwärmen allmählig klar und hinterlässt nach dem Verdampfen eine etwas zerfliessliche Salzmasse, welche in kaltem Wasser leicht löslich ist. Mit kaustischen Alkalien giebt diese Lösung einen schwarzen Niederschlag. Die verdünnte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit und im Wasserbad zur Trockene verdampft. Die trockene Salzmasse löste sich in warmem Alkohol vollständig auf, und die heisse alkoholische Lösung schied beim Erkalten reichlich prachtvolle nadelförmige Krystalle ab. Die alkoholische Mutterlauge gab bei weiterem Verdampfen bis zum letzten Tropfen dieselben Krystalle. — Durch Platinchlorid wurde auch die alkoholische Lösung durchaus nicht gefällt, Salmiak war also selbst in Spuren nicht entstanden. Die lichtbeständigen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 151°, sie erwiesen sich bei der qualitativen Prüfung als frei von Kohlenstoff. In Wasser und Alkohol sind sie leicht löslich; beim Verdampfen dieser Lösungen krystallisiren sie aus Wasser in rhombischen Tafeln, aus Alkohol in den oben erwähnten langen Nadeln. Die wässerige Lösung entfärbt augenblicklich ammoniakalische Kupferlösung, versetzt man sie mit Quecksilberchlorid und fügt dann ein Alkali zu, so entsteht ein schwarzer Niederschlag. — Aussehen und Reactionen des Körpers sprechen für salzsaures Hydroxylamin.

---

[1]) Ann. chim. phys. 44, 181.

[2]) Gmelin's Handb. Bd. 5, S. 38.



Die Analyse hat diese Annahme bestätigt:

0,6605 Grm. Subst. gaben 1,3525 Grm. AgCl = 0,33459 Grm. Cl = 50,658 % Cl.

0,5088 Grm. Subst. gaben 1,0585 Grm. AgCl = 0,26185 Grm. Cl = 51,464 % Cl.

0,6598 Grm. Subst. gaben (mit chromsaurem Blei verbrannt) = 0,3480 Grm. H_2O = 0,03867 Grm. H = 5,868 % H.

0,2440 Grm. Subst. gaben 41,9 Ccm. N bei 760,5 Mm. Bar. und 11,5° = 0,049629 Grm. = 20,340 % N.

0,2505 Grm. Subst. gaben 42,9 Ccm. Stickstoff bei 761,5 Mm. Bar. und 12,5° = 0,050731 Grm. = 20,252 % N.

Berechnet sind für salzsaures Hydroxylamin:

Cl	=	51,080 %
H	=	5,755 „
N	=	20,143 „

Ein Versuch die Stickstoffbestimmung mit Natronkalk auszuführen gab ein viel zu niedriges Resultat; offenbar war gasförmiges Hydroxylamin in die vorgelegte Salzsäure übergegangen und hatte sich der Fällung durch Platinchlorid entzogen.

Die Bildung des salzsauren Hydroxylamins aus dem Knallquecksilber ist nicht ganz einfach zu deuten. Wollte man annehmen, es bilde sich zunächst aus dem Knallquecksilber Nitromethan, indem Quecksilber und Cyan durch Wasserstoff ersetzt würden, das Quecksilber als Chlorid gelöst und das Cyan als Blausäure ausgetrieben, oder auch zuerst in Oxalsäure übergeführt und diese dann als Kohlensäure und Kohlenoxyd oder Ameisensäure entfernt, — das Nitromethan ginge dann in bekannter Weise durch Salzsäure in das Hydroxylaminsalz über, so widerspricht dem doch die nur sehr geringe Blausäureentwickelung und andererseits das absolute Nichtauftreten von Ammoniaksalz, welches sich bei einem etwaigen Uebergang von Cyan in Oxalsäure nothwendig hätte bilden müssen. Noch entscheidendere Bedenken gegen diese Auffassung der Reaction giebt aber der nachfolgende Versuch: 50 Grm. trockenes Knallquecksilber wurden nach oben beschriebenen Verfahren behandelt, sie gaben 16,5 Grm. vollkommen reines salzsaures Hydroxylamin. Unter der Annahme, dass nur die Nitrogruppe zur

Hydroxylaminbildung beiträgt, konnten nach der Berechnung nur 12,23 Grm. salzsaures Hydroxylamin erhalten werden. Offenbar ist also auch ein Theil des von Cyan herrührenden Stickstoffs zur Hydroxylaminbildung verwendet worden. Wir hoffen durch spätere Untersuchungen, namentlich durch quantitative Bestimmung der bei der Reaction auftretenden Gase, den Verlauf klar stellen zu können.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Knallquecksilber.

In die concentrirte wässerige (rauchende) Lösung von Bromwasserstoffsäure (durch Zersetzung von Bromphosphor mit Wasser dargestellt) wurde Knallquecksilber vorsichtig eingetragen. — Unter starker Erwärmung trat Lösung und gleichzeitig Abscheidung von Quecksilberbromür ein. Letzteres verschwand allmählig wieder und während des ganzen Eintragens entwichen Ströme von Kohlensäure. Die eingedampfte bromwasserstoffsaure Lösung hinterliess ein sehr zerfliessliches Salz, welches in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zur Entfernung des Quecksilbers behandelt wurde. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Lösung wurde zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit heissem Alkohol behandelt. Er löste sich vollständig, und die alkoholische Lösung schied beim Erkalten sehr schöne hexagonale glänzende Tafeln ab, welche abfiltrirt und unter dem Exsiccator getrocknet wurden. Letzteres ist nöthig, da das Salz hygroskopisch ist. — Dampft man die alkoholische Mutterlauge weiter ein, oder versucht man das ursprünglich ausgeschiedene hexagonale Salz noch einmal aus kochendem Alkohol umzukrystallisiren, so bräunt sich die alkoholische Lösung unter Ausscheidung von Brom und scheidet eine Salzmasse von fast amorphen Ansehen ab, welche sich bei näherer Untersuchung als Bromammonium erwies. Beim weiteren Eindampfen scheiden sich nur wenig hexagonale Tafeln des ursprünglichen Salzes, neben viel Bromammonium ab. Die ursprüngliche alkoholische Lösung entwickelt auf Zusatz von verdünnter Natronlauge kein Ammoniak. Auch hier ist also bei der eigentlichen Reac-

tion kein Ammoniaksalz entstanden. Die hexagonalen Tafeln sind bromwasserstoffsaures Hydroxylamin; sie zeigen analoge Reactionen, wie die salzsaure Verbindung gegen ammoniakalische Kupferlösung und gegen Quecksilberchlorid bei Zusatz von Alkalien. Das Salz ist zerfliesslich und lässt sich daher aus Wasser schlecht umkrystallisiren. Aus Alkohol krystallisirt und unter dem Exsiccator getrocknet, schmilzt es bei 140°, und bei der Analyse gaben:

0,9543 Grm. Substanz 1,5780 Grm. AgBr = 0,6711 Grm. Br = 70,323 % Br.

Berechnet für bromwasserstoffsaures Hydroxylamin 71,140 % Br.

Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Knallquecksilber.

In rauchende Jodwasserstoffsäure (aus Jodphosphor) wurde Knallquecksilber in der Kälte eingetragen. Unter Erwärmen erfolgte sofortige klare Lösung, während Kohlensäure in Strömen entwich. Beim Versuch, diese Lösung durch Verdampfen der überschüssigen Jodwasserstoffsäure zu concentriren, schied sich massenhaft Jod ab. Aus der stark mit Wasser verdünnten Lösung konnte das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig gefällt werden. Es fiel stets ein pomeranzengelber Niederschlag von Quecksilberjodid, Quecksilberjodür und Schwefelquecksilber aus.

Zur Vermeidung dieser Uebelstände wurden zwei Wege versucht. Einmal verdampften wir die überschüssige Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von amorphem Phosphor, lösten dann, nachdem der syrupdicke Rückstand nicht mehr rauchte, in sehr viel Wasser und fällten das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff, was unter diesen Umständen gelang. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Lösung wurde dann unter Einleiten von Schwefelwasserstoff zur Trockene verdampft und hinterliess ein Salz, welches als reines Jodammonium erkannt wurde. Da wir vermutheten, dass etwaiges jodwasserstoffsaures Hydroxylamin durch Eindampfen mit Jodwasserstoffsäure zersetzt würde, so suchten wir vor allem diese letztere unschädlich zu machen. Wir neutralisirten die ur-

sprüngliche Lösung von Knallquecksilber in Jodwasserstoffsäure fast vollständig mit kohlensaurem Kali, (die Reaction blieb ganz schwach sauer) und entfernten aus der stark verdünnten Lösung das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff; im Filtrat wurde nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs die aus dem Jodquecksilber der Doppelverbindung neu entstandene Jodwasserstoffsäure wiederum mit kohlensaurem Kali neutralisirt und nun die Lösung verdampft. Beim Ausziehen des trockenen Rückstandes mit Alkohol blieb ein grosser Theil des Jodkaliums ungelöst, es hat uns aber nicht gelingen wollen, von dem gelösten Jodkalium die anderen jodwasserstoffsauren Salze vollständig zu trennen. Jodammonium ist in der alkoholischen Lösung jedenfalls enthalten, wahrscheinlich aber auch jodwasserstoffsaures Hydroxylamin. Die Lösung scheidet aus Kupfervitriol schneeweisses Kupferjodür ab, ohne dass freies Jod aufträte, wie wir uns durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff überzeugten. Reines Jodammonium giebt unter denselben Umständen sehr deutliche Jodreaction. Dass ein reducirendes Product (jodwasserstoffsaures Hydroxylamin) gebildet war, zeigt auch die theilweise Entfärbung einer stark ammoniakalischen Kupferlösung, welche letztere durch Jodammonium oder Jodkalium gar nicht verändert wird.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Knallquecksilber.

Verdünnte Schwefelsäure 1:5 wirkt in der Kälte fast gar nicht auf Knallquecksilber ein. Trägt man dagegen in eine kochende Lösung von derselben Concentration nach und nach Knallquecksilber ein, so erfolgt unter starker Gasentwickelung Reaction. Es scheidet sich ein sehr schwerer weisser Niederschlag von anderem Aussehen als Knallquecksilber ab, das entwickelte Gas ist wesentlich Kohlensäure. Wir haben bisher versäumt, die Menge des ausgeschiedenen schweren Quecksilbersalzes im Verhältniss zum angewandten Knallquecksilber zu bestimmen, glauben aber, dass die Howard'sche Angabe von 84% zu hoch ist; wir werden die

Bestimmung baldmöglichst nachholen. Howard's Angabe, dass oxalsaures Quecksilberoxydul gebildet werde, können wir mit der Berthollet'schen Correctur (dass nämlich nicht metallisches Quecksilber, sondern schwefelsaures Quecksilberoxydul gleichzeitig auftritt) vollständig bestätigen. Der schwere Niederschlag mit kohlensaurem Natron ausgekocht, (wobei er sich schwärzt) giebt eine Lösung, welche nach dem Ansäuren mit Essigsäure durch Gypswasser einen starken Niederschlag von oxalsaurem Kalk liefert. Die abfiltrirte schwefelsaure Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreit und durch Eindampfen concentrirt, sie zeigt alle Reactionen der Hydroxylaminsalze, entfärbt z. B. stark ammoniakalische Kupferlösung; gleichzeitig enthält sie aber bedeutende Mengen von schwefelsaurem Ammoniak. Letzteres vom Hydroxylaminsalz zu trennen ist sehr schwierig; in Wasser sowohl, wie in Alkohol, sind beide Salze beinahe in gleichem Maasse löslich. Wir haben daher, um wenigstens die Bildung von schwefelsaurem Hydroxylamin mit Sicherheit zu constatiren, die schwefelsauren Salze durch Chlorbaryum in die chlorwasserstoffsauren Verbindungen übergeführt, diese nach dem Verdampfen in Alkohol gelöst, durch überschüssiges Platinchlorid den Platinsalmiak abgeschieden und endlich das salzsaure Hydroxylamin in characteristischer Form, dem richtigen Schmelzpunkt und seinen unverkennbaren Reaktionen erhalten.

Eine Reihe von ferneren Versuchen betraf sodann das Verhalten des Knallquecksilbers gegen Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure. In allen diesen Fällen scheinen Hydroxylaminsalze zu entstehen, soweit sich dies aus der reducirenden Wirkung der von Quecksilber befreiten Lösungen schliessen lässt. Unsere Versuche in dieser Richtung sind jedoch noch nicht abgeschlossen und behalten wir uns ihre Fortsetzung vor.

Von besonderem Interesse scheint das Verhalten des Knallquecksilbers gegen Rhodanwasserstoffsäure und gegen Blausäure zu sein. — Beim Eintragen von Knallquecksilber in Rhodanwasserstoffsäure, — bereitet durch

Destillation von Rhodankalium mit verdünnter Schwefelsäure, Stehenlassen und Erwärmen des Destillats zur Verjagung der Blausäure und Filtriren, — tritt starke Erwärmung und Entwickelung von Kohlensäure ein. Steigt die Temperatur hierbei sehr hoch, so erfolgt Trübung der Flüssigkeit unter Abscheidung eines schwärzlichen Niederschlags, welcher aus Schwefelquecksilber und zuweilen aus metallischem Quecksilber besteht. Beim Eindampfen der klaren filtrirten Lösung erfolgt zuweilen anhaltende Ausscheidung von geringen Mengen desselben Niederschlags. Gleichzeitig treten in der ganzen Flüssigkeit perlmutterglänzende Blättchen einer Quecksilberverbindung auf, welche wegen der Verunreinigung mit den schwärzlichen Producten, schwer farblos zu erhalten sind. Sie sind unschmelzbar und blähen sich beim Erhitzen ähnlich wie Rhodanquecksilber auf, sie lösen sich in kochendem Wasser, scheiden sich aber aus der erkalteten Lösung nicht wieder ab. Nach Abscheidung dieser Blättchen nimmt das Auftreten der schwärzlichen Producte beim weiteren Eindampfen der Lösung allmählig ab und es gelingt nach wiederholtem Filtriren die Lösung zur Consistenz einer syrupdicken Flüssigkeit von gelblicher Farbe zu concentriren, welche nach einiger Zeit zu einer prachtvoll weissen strahligen Krystallmasse erstarrt. Das Quecksilber lässt sich aus diesen Verbindungen leicht durch Schwefelwasserstoff entfernen und die verdampften Lösungen hinterlassen dann neue krystallisirte Verbindungen. Wir behalten uns die weitere Untersuchung dieser interessanten Körper vor.

Concentrirte Blausäure wirkt im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Säuren auf Knallquecksilber ein, ohne dass irgend eine Gasentwickelung einträte. Nach längerer Zeit und bei häufig wiederholtem Schütteln lösen sich reichliche Mengen von Knallquecksilber in kalter concentrirter Blausäure, während die Lösung sich schwach gelb färbt. Giesst man die Blausäurelösung von dem schneeweiss gewordenen Niederschlag, welcher noch explosive Eigenschaften zeigt, ab und concentrirt sie durch Eindampfen, so verschwindet bald der Geruch nach Blausäure und die Lösung

scheidet grosse prismatische Krystalle von Cyanquecksilber ab. Die Mutterlauge davon enthält ein leichter lösliches Salz, welches durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreit, einen krystallisirenden Körper giebt, der von Cyanammonium verschieden ist. Auch diese Untersuchung befindet sich noch im Anfangsstadium.

Besonderes Interesse scheint uns das Verhalten des Knallquecksilbers gegen Rhodanammonium und gegen den diesem isomeren Schwefelharnstoff zu verdienen. Beide wirken energisch auf das Quecksilbersalz ein, letzterer sogar unter Temperaturerhöhung, welche bis zum Sieden der Flüssigkeit geht. Wir wollen hier nur erwähnen, dass bei der letzteren Reaction, wenn sie sorgfältig geleitet wurde, ein gelbes schweres Oel entsteht, welches zu einer Krystallmasse erstarrt und aus lauem Wasser in prächtigen schneeweissen Krystallen anschiesst, die uns als ein ganz besonders verführerisches Untersuchungsobject erscheinen, zumal sie nach Entfernung des Quecksilbers eine ebenfalls krystallisirende Verbindung geben. Bei der Auflösung des Knallquecksilbers in Schwefelharnstoff entweichen grosse Mengen Kohlensäure.

Für unsere ursprüngliche Frage, welches Cyan im Knallquecksilber vorhanden sei, ergiebt sich aus den vorstehenden Untersuchungen noch kein positiv entscheidendes Resultat. Die ungemein leicht erfolgende Abspaltung von Kohlensäure aus dem Knallquecksilber, welche selbst durch Rhodanwasserstoffsäure und durch Schwefelharnstoff erfolgt, unterstützt wesentlich die Eingangs dieser Abhandlung adoptirte Anschauung über die Constitution des im Knallquecksilber enthaltenen Cyans.

Wir haben verschiedentlich versucht, das Knallquecksilber reducirenden Einflüssen zu unterwerfen, um zu sehen, ob es auf diese Weise möglich sei zu Körpern mit 2 Atomen Kohlenstoff zu gelangen. Es würde das Auftreten solcher Verbindungen nach unserer Ansicht ein Beweis für die andere Constitution der Cyangruppe gewesen sein. — Durch Zink und verdünnte Schwefelsäure, durch Zinn und Salz-

säure, durch Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung wurde indess immer nur dasselbe Resultat erhalten: Die Abspaltung alles Kohlenstoffs als Kohlensäure und die Bildung von reinen Ammoniaksalzen, resp. Entweichen von Ammoniak. Bei keinem dieser Versuche wurde auch nur die geringste Menge einer organischen Base erhalten. Ganz anders gestaltete sich die Sache, als wir mit Wasser übergossenes Knallquecksilber mit Natriumamalgam zu reduciren unternahmen.

Je 100 Grm. Knallquecksilber wurden in einem Kolben mit Wasser übergossen und dann 4proc. Natriumamalgam unter fortwährendem Schütteln langsam eingetragen. Es entwich kein Ammoniak, dagegen war von vornherein schwache Wasserstoffentwickelung bemerklich. Wir unterbrachen das Eintragen des Natriumamalgams, als 500 Grm. desselben verwendet waren, und ferneres Amalgam nur noch zu starker Wasserstoffentwickelung Veranlassung gab. Am Boden des Gefässes befand sich jetzt nur noch metallisches Quecksilber; die grau getrübte Flüssigkeit wurde nach 24stündigem Stehen klar und vollkommen wasserhell und enthielt, abgegossen, keine Spur Quecksilber mehr. —

Die Flüssigkeit reagirt alkalisch, entwickelt aber selbst beim Eindampfen kein Ammoniak. — Auf Zusatz selbst ganz verdünnter Säuren entwickelt die Lösung stark Blausäure. Nichts destoweniger enthielt dieselbe kein Cyannatrium, da auf vorheriges Versetzen mit Eisenoxydoxydullösung und demnächstiges Ansäuren mit Salzsäure keine Spur Berliner Blau gebildet wurde. Die Lösung enthält noch die Nitrogruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden, da sie in hervorragender Weise die Nitrolsäurereaction (nach V. Meyer) zeigt. Versetzt man die Lösung mit salpetrigsaurem Kali und darauf mit Schwefelsäure, so tritt die bekannte rothe Färbung, welche diese scharfe Reaction charakterisirt, ein.

Wird die Lösung mit Zinkstaub behandelt, so tritt unter starker Erwärmung die Entwickelung ammoniakalisch riechender Gase ein. — Das entweichende Gas wurde in Salzsäure aufgefangen und diese verdampft, sie hinterliess eine Salz-

masse, welche in kaltem Alkohol nur theilweise löslich war; durch Platinchlorid entstanden aus dieser Lösung zwei Doppelsalze, von denen das eine Platinsalmiak, das andere ein Gemisch dieses Körpers mit salzsaurem Methylamin-Platinchlorid war. Das letztere Platinsalz sowohl, wie die ursprüngliche beim Eindampfen erhaltene Salzmasse zeigten, mit Chloroform und alkoholischem Kali behandelt, deutlich das Auftreten des penetranten Geruchs eines Carbylamins. Die Lösung des Produktes von Natriumamalgam auf Knallquecksilber färbt sich an der Luft sehr langsam gelb bis gelbroth, ohne in ihren Eigenschaften wesentlich verändert zu werden. Sie zeigt folgende Reactionen:

Essigsaures Blei giebt zunächst einen schneeweissen, schweren, körnigen Niederschlag; fügt man nach Abscheidung desselben weiteres Reagens zu, so entsteht ein intensiv citronengelber Niederschlag. Die Fällungen sind in ihrer specifischen Schwere etwas verschieden, und zwar ist der gelbe Niederschlag leichter, als der weisse. Uebrigens entstehen sie in annähernd gleicher Menge.

Quecksilberchlorid giebt zuerst einen schweren weissen Niederschlag und nach Abscheidung desselben einen pomeranzengelben.

Salpetersaures Silber giebt ebenfalls zunächst einen weissen Niederschlag von gallertartiger Beschaffenheit, der nach dem Trocknen mit grosser Heftigkeit explodirt. Bei weiterem Zusatz des Reagens entsteht ein braunrother Niederschlag.

Schwefelsaures Kupfer giebt zuerst einen grünen, bei weiterem Zusatz einen gelbbraunen Niederschlag.

Thalliumlösung giebt zuerst einen bräunlichen, dann einen gelben Niederschlag.

Baryt-, Kalk- und Magnesiasalze geben weisse Niederschläge.

Besonders interessant ist das Verhalten der Lösung gegen Eisensalze; es soll weiter unten kurz beschrieben werden.

Wird das ursprüngliche Produkt vorsichtig im Wasserbade verdampft, so scheiden sich zunächst weisse Krusten

eines ungemein explosiven Natronsalzes ab. Das Salz explodirt nicht nur beim Erhitzen mit starkem Knall, sondern auch durch Stoss oder Schlag und selbst bei der einfachen Berührung. Beim weiteren Eindampfen der Lösung färbt sich dieselbe dunkler gelb, und es scheiden sich nunmehr Krusten eines gelben Natronsalzes ab, welches noch heftiger explodirt, wie das weisse Salz. So explodirte z. B. einmal ein geringer, trocken gewordener Rand dieses Salzes beim Fortnehmen der mit der Lösung gefüllten Schale vom Wasserbade unter erschütterndem Knall. Eine Trennung des weissen und gelben Natronsalzes gelingt annähernd durch Zusatz von Alkohol zur concentrirten Lösung. Das weisse Salz scheidet sich unter Umständen sogar in Nadeln zuerst ab, da es in wässrigem Alkohol weit schwerer löslich ist, wie die gelbe Verbindung. Die Natronbestimmungen in beiden Salzen, durch Versetzen mit Schwefelsäure, Eindampfen und Glühen ausgeführt, gaben folgende Resultate:

Weisses Natronsalz.

0,463 Grm. Subst. gaben 0,3944 Grm. Na_2SO_4 = 0,127 Grm. Na = 27,60 % Na.

0,5020 Grm. Subst. gaben 0,4267 Grm. Na_2SO_4 = 0,1379 Grm. Na = 27,52 % Na.

0,4910 Grm. Subst. gaben 0,4173 Grm. Na_2SO_4 = 0,1351 Grm. Na = 27,52 % Na.

Gelbes Natronsalz.

0,5110 Grm. Subst. gaben 0,4696 Grm. Na_2SO_4 = 0,1520 Grm. Na = 29,75 % Na.

0,4510 Grm. Subst. gaben 0,4146 Grm. Na_2SO_4 = 0,1343 Grm. Na = 29,78 % Na.

Da in den Natronsalzen die Nitrogruppe des Knallquecksilbers erhalten ist, wie aus der Nitrolsäurereaction und den explosiven Eigenschaften der Salze hervorgeht, da ferner auch die Cyangruppe noch vorhanden ist, wie die Blausäureentwickelung beim Uebergiessen mit Säuren zeigt, so liegt es nahe, anzunehmen, dass das Natriumamalgam auf das Knallquecksilber überhaupt nicht reducirend gewirkt hat, sondern dass das Quecksilber des letzteren nur ganz oder zum Theil durch Natrium ersetzt worden ist. Knallnatrium von der Formel $CNa_2NC.NO_2$ würde erfordern

35,384 % Na, ein saures Salz von der Formel $CHNaNCNO_2$, 22,222 % Na. Unsere Resultate liegen bei beiden Natriumsalzen annähernd in der Mitte zwischen diesen Werthen und lassen sich vorläufig kaum deuten, bevor wir Mittel gefunden haben, exacte Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmungen auszuführen. Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass der Natriumgehalt des weissen Salzes dem für die Formel von Natriumnitromethan berechneten annähernd gleich kommt CH_2NaNO_2 verlangt 27,7 % Na. Dass diese Verbindung nicht vorliegt, zeigt aber das Verhalten des Salzes gegen Salzsäure, durch welche stürmische Blausäureentwickelung eintritt.

Bleisalze entstanden durch Fällung der Natronsalzlösung mit essigsaurem Blei und sorgfältiges Auswaschen.

Das weisse Natronsalz giebt nur weisses Bleisalz, das gelbe nur gelbes. Das gelbe Bleisalz wird durch Behandlung mit der ursprünglichen natronhaltigen Reactionslösung weiss. Das weisse Salz explodirt heftig beim Erhitzen oder durch Stoss oder Schlag. Das gelbe Salz verzischt beim Erhitzen wie Schiesspulver, ist aber durch Schlag nicht zur Verpuffung zu bringen.

Bleibestimmungen:

Weisses Bleisalz:

1) 1,8510 Grm. Subst. gaben 2,2503 Grm. $PbSO_4$ = 1,5377 Grm. Pb = 83,122 % Pb.

2) 0,9921 Grm. Subst. gaben 1,2272 Grm. $PbSO_4$ = 0,8384 Grm. Pb = 84,508 % Pb.

3) 0,9615 Grm. Subst. gaben 1,1898 Grm. $PbSO_4$ = 0,8128 Grm. Pb = 84,542 % Pb.

4) 0,8551 Grm. Subst. gaben 1,0573 Grm. $PbSO_4$ = 0,7223 Grm. Pb = 84,471 % Pb.

Bei 1. wurde das Blei zuerst als Schwefelblei gefällt und dieses nach dem Auswaschen in $PbSO_4$ übergeführt und gewogen. — Bei 2., 3., 4. wurde direct mit Schwefelsäure verdampft, der Rückstand mit rauchender Salpetersäure befeuchtet, dann auf nochmaligen Zusatz von Schwefelsäure geglüht. Die letzten Bestimmungen geben ein um ungefähr 1,5 % höheres Resultat, offenbar weil das Bleisalz natronhaltig war. Noch deutlicher zeigt sich dies bei dem gelben Salze. Dieses gab:

1) 1,8550 Grm. Subst. gab.	1,8844 Grm. $PbSO_4$	= 1,2536 Grm. Pb	= 67,555 %
2) 1,9430 „ „ „	1,9365 „ „	= 1,3212 „ „	= 68,000 „
3) 1,032 „ „ „	1,0882 „ „	= 0,7431 „ „	= 72,007 „
4) 0,9610 „ „ „	1,0114 „ „	= 0,6909 „ „	= 71,903 „

Bestimmung 1 und 2 wurden nach vorheriger Ueberführung in Pb S, 3 und 4 durch directes Eindampfen mit Schwefelsäure ausgeführt.

Die Formel für neutrales Knallblei verlangt 71,134% Pb, die für das saure Salz 66,134 Pb.

Bemerkenswerth ist, dass, während bei den Natronsalzen das weisse Salz einen geringeren Procentgehalt an Basis, das gelbe einen höheren zeigt, bei den Bleisalzen das Umgekehrte stattfindet. Die Bleisalze sollen von Neuem, namentlich mit Rücksicht auf einen eventuellen Natrongehalt, untersucht werden und ebenso wollen wir die Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff versuchen. Ein vorläufiger Versuch, im gelben Bleisalze den Stickstoff zu bestimmen durch Eintragen des Salzes in eine Reductionsmischung aus Zinn und Salzsäure, Entfernen der Metalle durch Schwefelwasserstoff und Ueberführen des gebildeten Salmiaks in Platinsalmiak ergab ein unbrauchbares, wei viel zu niedriges Resultat. Wir erhielten nur 3,87% N Offenbar war beim Eintragen des Salzes in die Reductionsmischung viel Blausäure fortgegangen. Beide Bleisalze entwickeln nämlich beim Uebergiessen mit Säuren reichliche Mengen von Blausäure.

Wir erhielten einmal beim Kochen des gelben Bleisalzes mit Essigsäure, durch Abkühlung der Lösung, gelbe glänzende Blättchen, die beim Trocknen zu verwittern schienen. Sie scheinen Essigsäure zu enthalten und gaben bei der Analyse nur 57,006% Pb.

1,1250 Grm. Subst. gaben 0,8848 Grm. $PbSO_4$ = 0,6418 Grm. Pb.

Quecksilbersalze.

Die Metallbestimmungen betreffen vorläufig nur das weisse Salz. — Es gaben

1) 0,7980 Grm. Subst.	0,6235 Grm. Hg_2Cl_2	= 0,5295 Grm. Hg	= 66,354%
2) 0,5465 „ „	0,4135 „ HgS	= 0,35646 „ „	= 65,225 „
3) 0,8670 „ „	0,6848 „ Hg_2Cl_2	= 0,58153 „ „	= 67,07 „

Die Bestimmungen als Hg_2Cl_2 wurden durch Reduction des durch Königswasser gebildeten Quecksilberchlorids mittelst phosphoriger Säure ausgeführt. Bei Analyse 3 war das weisse Quecksilbersalz vor der Wägung längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure digerirt worden. Wir lassen hier des Vergleichs wegen einige Metallbestimmungen mit unserem angewandten Knallquecksilber folgen.

Knallquecksilber, durch Digeriren mit verdünnter Salpetersäure von Hg befreit.

1) 1,3595 Grm. Subst. gab. 1,0841 Grm. Hg_2Cl_2 = 0,9206 Grm. Hg = 67,716 %.
2) 0,7873 „ „ „ 0,6350 „ HgS = 0,5474 „ „ = 69,528 „
3) 0,3505 „ „ „ 0,2820 „ „ = 0,2420 „ „ = 69,397 „

Das Knallquecksilber zu Bestimmung 3 war aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Knallquecksilber von der angenommenen Formel $CHgNCNO_2$ verlangt 70,422 % Hg.

Auch beim Quecksilbersalz aus der Knallnatronlösung ist die Möglichkeit der Anwesenheit von Natrium nicht ausgeschlossen. — Wir beabsichtigen, das gelbe Quecksilbersalz in kürzester Zeit zu analysiren, wie denn überhaupt diese Metallverbindungen der erneuten Untersuchung noch stark bedürftig sind.

Sehr eigenthümlich verhält sich das ursprüngliche Product der Einwirkung von Natriumamalgam auf Knallquecksilber gegen Eisensalze. Bei Zusatz gemischter Lösungen von Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz entsteht zunächst ein bräunlicher Niederschlag, der sich beim Schütteln wieder auflöst, beim weiteren Zusatz der Eisensalze bleibt der braune Niederschlag, während viel Eisensalz in die Lösung geht. In diesem Stadium ist dasEisen in der Lösung durch Schwefelammonium nicht nachweisbar; fährt man mit dem Zusatz der Eisensalze fort, so tritt plötzlich dunkel violettrothe Färbung der Flüssigkeit ein, dieselbe erhitzt sich stark, entwickelt Ammoniak und Kohlensäure und scheidet ein dunkelbraunes Pulver, zuweilen auch etwas gefärbte Krystallflitter, ab. — War die Reaction heftig, so scheidet sich der grösste Theil des Eisens als schwarzbrauner Niederschlag ab, und die Lösung nimmt nach einiger Zeit licht-rosenrothe

Färbung an. Sie zeigt dann gegen Schwefelammonium sehr intensive Nitroprussidreaction. Unterbricht man den Zusatz der Eisenlösung, bevor die violette Färbung eingetreten ist, filtrirt ab und verdünnt die Lösung stark mit Wasser, so giebt jeder Tropfen der Lösung, in welcher durch Schwefelammonium kein Eisen zu erkennen ist, mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung eine intensiv violett-rothe Färbung. Die Reaction ist von ganz unglaublicher Empfindlichkeit und übertrifft bei weitem die Reaction von Eisenchlorid gegen Rhodansalz. — Die gelbliche Lösung färbt sich auch auf Zusatz von Säuren intensiv violett, doch ist diese Reaction bei weitem nicht so empfindlich, wie die gegen Eisenchlorid. Wird die beispielsweise mit Salzsäure versetzte und violett gewordene Lösung gekocht, so entfärbt sie sich vollständig und wird wasserhell, nach 10 bis 12 Stunden setzt dann die vorher absolut nicht grünlich gefärbte Lösung einen blauen Niederschlag ab. — Auch die eben beschriebenen Eisenreactionen zeigen Aehnlichkeit mit den Reactionen der Nitromethansalze, — Natriumnitromethan giebt mit Eisenchlorid ebenfalls eine violett-rothe Färbung, die aber in diesem Falle durch Säuren allein nicht hervorgerufen wird. Noch grössere Aehnlichkeit besitzt unsere Reaction mit einer von Davy[1]) beobachteten Erscheinung. — Davy erhielt, als er Knallquecksilber mit Eisenfeilspähnen und Wasser behandelte, metallisches Quecksilber und eine gelbe Flüssigkeit in welcher der Zusatz einer freien Säure eine tiefrothe Farbe hervorbrachte, die nach einigen Stunden verschwand. Wurde die ursprüngliche Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so wurde sie weinroth, darauf blau und gab einen gleichgefärbten Niederschlag. Liebig fand[2]), dass beim Kochen von Knallsilber mit Wasser und Eisenfeile eine rothbraune Flüssigkeit erhalten werde, welche beim Abdampfen röthliche blätterige Krystalle von „Knalleisen“ (?) lieferte. Wir erhielten auch durch Kochen von Knallquecksilber mit gelbem Blutlaugensalz eine intensiv violettrothe Lösung.

---

[1]) Transact. of the Royal Dublin society 1829; Berz. Jahresber. 12, 124.

[2]) Ann. chim. phys. 24, 308.

Zum Schluss wollen wir noch einiger Versuche erwähnen, welche die Ersetzung des Quecksilbers im Knallquecksilber durch Kohlenwasserstoffreste zum Zweck hatten. Wir liessen auf Knallquecksilber Jodäthyl zuerst rein, dann in alkoholischer Lösung, in zugeschmolzenen Röhren bei der Temperatur des Wasserbades wirken. Leider explodirten bei weitem die meisten Röhren bei dem Versuch, namentlich, wenn unverdünntes Jodäthyl verwendet worden war. Röhren, in welchen sich die Reaction ohne Zertrümmerung derselben vollzogen hatte, zeigten beim Aufblasen einen sehr geringen Druck. Sie enthielten eine gelbliche Flüssigkeit, neben reichlichen Mengen von schön krystallisirtem rothen Quecksilberjodid. Die eingedampfte Lösung erstarrte zu einem Brei gelbbrauner spiessiger Krystalle. — Beim Uebergiessen mit Wasser schieden diese von Neuem grosse Mengen von rothem Jodquecksilber ab. — Das Filtrat krystallisirt beim Eindampfen wiederum in gelben Nadeln, die mit Wasser wieder Jodquecksilber abschieden. Es ist uns bisher nicht gelungen, bei den überaus zahlreichen Explosionen hinreichende Mengen einer Substanz zu erhalten, welche diese fatale Erscheinung nicht mehr zeigt. Auch ein Versuch, die durch Einwirkung von Jodäthyl auf den Alkohol unter Aetherbildung entstehende Jodwasserstoffsäure durch Zusatz von Zinkoxyd zu paralysiren, führte zu wenig verändertem Resultat. Selbst ein Zusatz von metallischem Quecksilber, um das zu Doppelverbindungen weniger geneigte Jodür dieses Metalles zu erhalten, hatte keinen besseren Erfolg. — Versetzt man das Product der Einwirkung von Natriumamalgam auf Knallquecksilber mit ätherschwefelsaurem Kali, so tritt schon beim Eindampfen der intensive Geruch der Hofmann'schen Nitrile auf. Wir beabsichtigen die Einführung von Kohlenwasserstoffresten in das Knallquecksilber auch mit Schwefeläthyl etc. zu versuchen und überhaupt das Resultat unserer Untersuchungen binnen Kurzem in geschlossener Form vorzulegen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, 15. März 1882.

Blumenlese modern-chemischer Aussprüche.

(Mitgetheilt von **H. Kolbe.**)

27.

„...so kommt man zu dem unzweifelhaften Schluss, dass hier ein zusammengesetzter Harnstoff vorliegt, dem in seinem einen **Amidflügel** (sic!) eine Methylgruppe, in seinem anderen eine Acetylgruppe eingefügt ist:

$$C_4H_8N_2O_2 = \begin{matrix} N(CH_3)H \\ | \\ CO \\ | \\ N(C_2H_3O)H \end{matrix}$$

(Ber. Berl. chem. Ges. 1881, S. 2727).

Hofmann vergleicht hier nicht glücklich, noch passend den Harnstoff mit einem Schmetterlinge. Was derselbe unter „Amidflügel“ verstanden wissen will, wäre ohne die von ihm beigefügte Formel nicht verständlich. — Jeder chemische Gedanke, wenn derselbe an und für sich klar ist, soll sich durch Worte allein ausdrücken lassen, und der Formel nicht nothwendig bedürfen. Hier liegt der Fall umgekehrt: Das Wort: „Amidflügel“ würde ohne die Formel ganz unverständlich sein. Jedenfalls ist es nicht die Bestimmung der Formeln, chemischen Bildern und Vergleichen zur Basis zu dienen.

Hofmann hat es von jeher geliebt, nicht gerade zum Vortheil für die Wissenschaft, an Stelle einer allgemein verständlichen, nüchternen Darlegung, durch blühenden Stil und durch oft wenig passende Vergleiche den Leser zu bestechen.

So lesen wir in Ber. Berl. chem. Ges. 1868, S. 177:
„Zunächst haben sich ... an der **Löthstelle** der beiden „Componenten des Aethylsenföls zwei Wasserstoffmole- „küle eingeschoben.“

Ferner daselbst S. 178:
„Die Stelle, an welcher die beiden Componenten des „Schwefelcyanäthyls **aneinanderhaften**, ist auch hier wie-

„der der **verwundbare Theil.** Indem sich ein Wasser-
„stoffmolekül an der **Haftstelle** zwischen den Schwefel
„und den Kohlenstoff einschiebt, wird ...“

Daselbst S. 201:

„Bei dem Toluidin hat sich die Substitution des pri-
„mären **Ammoniakfragmentes** an die Stelle des Wasser-
„stoffs in dem Benzolkern, bei dem Benzylamin in der
„auf den Benzolkern **aufgepfropften** Methylgruppe voll-
„zogen.“

Daselbst 1869, S. 102:

„Auch die Brunnenkresse enthält ein Senföl, dessen
„Natur indessen bis jetzt nicht ermittelt ist. Nach einigen
„vorläufigen Versuchen scheint es ein sehr **hochgelegenes**
„zu sein.“

Daselbst 1870, S. 768:

„In diesem Falle tritt die Senfölbildung unter den an-
„gegebenen Bedingungen nur dann ein, wenn das Amin
„entweder ein Glied der fetten Reihe, oder aber ein
„**Mischling** ist, in welchem sich die Amidirung in der
„**fetten Hälfte** der Verbindung vollendet hat.“

„Wäre andererseits die Senfölbildung eingetreten, so
„hätte man nicht nur die Substitutionsstufe des Amins
„ermittelt, sondern auch gleichzeitig eine bestimmte Auf-
„fassung über die **Stellung des Ammoniakfragments**
„gewonnen.“

Daselbst 1871, S. 433:

„Das schönste Salz des Aethylphosphins ist das **Jod-**
„**hydrat** (die Jodwasserstoffverbindung! H. K.) ... Das
„**Jodhydrat** ist in Wasser löslich.“

Daselbst 1874, S. 508:

„Das Löffelkrautöl enthält nicht weniger als 12proc.
„Stickstoff, und braucht nur auf sein Verhalten zum Am-
„moniak und den Aminen, zur Schwefelsäure und zu
„Entschwefelungsagentien untersucht zu werden, um als-
„bald als ein **vollblütiges** „Senföl“ erkannt zu werden.“

etc. etc. etc.

Diese Liebhaberei, diese Vorliebe für pikante Ausdrücke ist nicht so harmlos, wie es bei oberflächlicher Betrachtung scheinen mag. — Hofmann nimmt in der Wissenschaft eine so hohe Stellung ein, dass jüngere Chemiker mit Recht sich bestreben, ihm nachzueifern, auch nachzuahmen. Manche derselben wissen nun aber seine grossen chemischen Verdienste und seine kleinen Schwächen nicht auseinander zu halten, und meinen, der Gebrauch bilderreicher Redewendungen und pikanter Wortbildungen adele den Chemiker.

Diesem Nachahmungstriebe verdanken wir ohne Zweifel die in No. 9 und 15 dieser Blumenlesen (Bd. 24, S. 94 u. 189) zusammengestellten auffälligen Wort- und Satzbildungen, womit Merz und Weith die Chemiker in heitere Laune versetzt haben, so auch den **Brückensauerstoff** v. Gerichten's u. a. m.

Hofmann vergisst beim Gebrauche seiner bildergeschmückten Sprache, dass er damit zur Nachahmung anreizt und dem schon im Uebermaasse vorhandenen Streben der modernen Chemiker nach auffallender, unklarer Redeweise Vorschub leistet, seine Nachtreter aber vergessen das Wort:

„*Quod licet Jovi, non licet — diis minorum gentium.*“

28.

Diese Nummer 28 der Blumenlese bringt nicht blos „modern-chemische Aussprüche“, sondern auch eine Collection modern-chemischer Bilderräthsel von E. Fischer und von Adolf Baeyer. — Im ersten Hefte der diesjährigen Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft Bd. 15, S. 29 hat zunächst Fischer eine Abhandlung, oder nicht eigentlich eine Abhandlung, sondern eine Sammlung chemischer Structurrebus veröffentlicht, welche von den vier Druckseiten der Abhandlung mehr als den vierten Theil ausfüllen; und welche sich auf die Worte: Caffeïn, Hydrocaffeïn, Caffursäure und Theobromin reimen sollen. Ich sage: auf die Worte: Caffeïn etc., und nicht auf Begriffe; denn

Begriffe und chemische Gedanken sind keine darin vorhanden. A. Baeyer und E. Fischer erachten als Hauptaufgabe der Chemie das Auf- und Abbauen von nach den Regeln einer mechanischen Bautechnik herzustellenden Bauwerken. Diese Bauwerke sind die modernen Structurformeln; einen Sinn brauchen dieselben nicht zu haben, wenn sie nur die richtige Anzahl von Bausteinen, d. i. Atomen der bezüglichen Elemente und diese nach einem Schema regelrecht so verbunden enthalten, dass keine Affinität unbefriedigt bleibt.

Folgendes lässt recht deutlich erkennen, wie bei E. Fischer sich Alles nur um Formeln dreht: Formeln werden begründet, die Berechtigung einer Formel wird in Frage gestellt, Formeln werden aus einem Schema abgeleitet, Formeln werden aus Versuchen abgeleitet, der Werth der Formel wird geprüft, mit ihrer Hülfe der Abbau des Caffeïns schematisch dargestellt, die Formel erklärt das Verhalten einer Verbindung, eine Formel bedarf der Bestätigung (sic!) durch neue Thatsachen; die Formel (des Theobromins) folgt, bei Zugrundelegung der Caffeïnformel, aus ..., aus was? muss der Leser errathen, etc. etc.

Es genügt, ein paar andere Stellen aus seiner Abhandlung wiederzugeben, um Fischer's Gedankengang, oder richtiger seine Gedankensprünge kennen zu lernen. Fischer will (S. 29) zur Begründung der aus „experimentellen Resultaten" für das Caffeïn abgeleiteten Formel des Caffeïns zunächst versuchen, die Constitution des Caffolins aufzuklären, und macht zu diesem Zwecke ein paar Experimente, aus denen er schliesst, dass das Caffolin als ein Methylharnstoffderivat der Glyoxylsäure betrachtet werden könne.

Aus ein paar weiteren Versuchen schliesst derselbe, dass das Caffolin die Atomgruppe:

```
          C—N.CH3
          |      \
          |       CO
          |       |
CH3.N—C       N
```

enthält.[1]) Er meint, dass aus diesem Schema (sic!) sich verschiedene Constitutionsformeln ableiten lassen, von denen eine, welche er abbildet, ihm die wahrscheinlichste zu sein scheine.

Diese Wahrscheinlichkeit wird bei ihm gleich zu einem Schluss; und er meint, dass wenn dieser Schluss richtig sei, auch die Berechtigung seiner Caffolinformel nicht mehr in Frage gestellt[2]) werden könne, weil das Caffolin gerade die Atomgruppe des Caffeïns enthalte, welche bei dem Zerfall der Base in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff gespalten wird.

Obgleich nun, wie Fischer eben erklärt, die Berechtigung seiner Caffeïnformel nicht mehr in Frage gestellt[3]) werden kann, so hält er es doch für nöthig, sie noch auf ihren Werth zu prüfen, und er meint, er könne diese Aufgabe dadurch lösen, dass er jene Formel dazu benutzt, den Abbau des Caffeïns bis zur Caffursäure und zum Caffolin schematisch darzustellen.

Vergeblich sucht man in diesen Sätzen nach einem fasslichen chemischen Gedanken, nach einem Ausspruch über die Zusammensetzungsweise des Caffeïns, Caffolins, der Caffursäure etc., sowie darüber, von welchen einfacher zusammengesetzten Verbindungen sie sich ableiten, und wie diese Ableitung geschehen soll. Man bekommt auf diese Fragen keine Antwort zu hören, sondern nur Formelbilder

[1]) Der Satz lautet wörtlich (S. 30): „aus diesen verschiedenen Zersetzungen geht hervor, dass das Caffolin die Atomgruppe ... enthalten muss (sic!).

[2]) Ich sage „welches Deutsch", was zu wiederholen die kleine Abhandlung noch mehrfach Veranlassung giebt.

[3]) Wenn Fischer mit dem Ausspruch, „die Berechtigung der Caffeïnformel kann nicht mehr in Frage gestellt werden," hat sagen wollen, die Richtigkeit seiner Caffeïnformel sei nicht zu bezweifeln, oder, deutlicher gesagt, seine Vorstellung von der Zusammensetzungsweise des Caffeïns sei die richtige, so versteht man nicht, wozu dann noch der Werth der Formel zu prüfen ist. Noch unverständlicher, unbegreiflicher aber ist es, wie man jene Formel dadurch prüfen will, dass man mit ihrer Hülfe den Abbau des Caffeïns bis zur Caffursäure und zum Caffolin schematisch darstellt.

zu sehen, und wo Fischer einmal einen Anlauf dazu nimmt, Worte zu gebrauchen, da sind dieselben so unklar und vieldeutig, dass sie besser als Anderes die Schwäche von Fischer's chemischem Begriffsvermögen documentiren. Nur an wenigen Stellen spricht sich Fischer darüber aus, als was man den einen oder anderen Körper betrachten könne, aber so undeutlich, dass der Leser den Eindruck gewinnt, Fischer sei sich selbst unklar über das, was er sagt.

So bezeichnet er (S. 30) das Caffolin, wie schon zuvor erwähnt, als „ein Methylharnstoffderivat der Glyoxylsäure“. — Allgemeiner und undeutlicher kann man sich nicht ausdrücken. Durch diese Definition von Caffeïn erfahren wir von seiner Zusammensetzungsweise, von seiner Constitution, seiner wirklichen Beziehung zur Glyoxylsäure gar nichts, noch weniger — denn jene Erklärung ist zu vieldeutig —, als etwa vom Glycocoll, wenn ich dasselbe als Ammoniakderivat der Essigsäure definiren wollte. Den gleichen Anspruch auf letztere Definition, wenn man das überhaupt eine Definition nennen darf, hat auch das Amid der Glycolsäure.

Ebenso vage und nichtssagend ist Fischer's Ausspruch (S. 32), dass das Theobromin einen einfach methylirten Alloxankern mit einer Methylamin- und einer Ammoniakgruppe enthält. Was ist mit dieser Behauptung gewonnen? Fischer scheint selbst das Unzulängliche derselben zu fühlen; aber anstatt darüber sich klar werden zu wollen, welche Elemente des Alloxans im Theobromin durch Methylamid und Amid (denn das versteht Fischer doch wohl unter Methylamin- und Ammoniakgruppe) substituirt sind, intendirt er, die relative Stellung (sic!) zu bestimmen. — Unklarer[1]) kann man sich doch nicht aussprechen.

Ein anderes Urtheil Fischer's, diesmal über die Caffursäure, lautet: „Die Caffursäure ist ein Abkömmling der Mesoxalsäure; sie entsteht durch Ablösung des (von ihm)

---

[1]) Was die Metaphysiker nicht verstanden, hiessen sie relativ, und was sie gar nicht verstanden, absolut. Ja man hat sich in der Philosophie sogar zu einem absolut Absolutem! verstiegen!

mit (1)[1]) bezeichneten Carboxyls, und erhält (sic!) also die Formel ..." — Dieser Satz ist für die Vorstellung, welche Fischer von den Zielen der theoretischen Chemie überhaupt besitzt, besonders bezeichnend: Diese bestehen nach ihm darin, dass man über die zu untersuchende Verbindung so viele oder so wenige Versuche macht, als nöthig erscheinen, damit dieselbe eine **Formel erhält.**

Wie sehr hat doch Kekulé Recht, wenn er es beklagt (vergl. dies. Journ. [2] Bd. 23, S. 378), dass ihm die exact wissenschaftlichen Principien der Chemie, wie er selbst sagt, gänzlich fehlen. Die Folge davon ist, dass auch seine Schüler und seiner Schüler Schüler, wie Ad. Baeyer und E. Fischer, derselben entbehren, und dass ihnen der Weg zur Erreichung der höchsten Ziele der wissenschaftlichen Chemie, das Verständniss für die Frage nach der chemischen Constitution der Verbindungen, im Sinne von Berzelius und im Geiste von Wöhler und Liebig nach dem Muster ihrer Arbeit über die Benzoylverbindungen, verschlossen ist. Sie haben nicht chemisch zu denken, sondern nur zu formuliren gelernt, und sie vermögen ihre Vorstellungen nicht mit Worten klar auszudrücken, weil ihre Vorstellungen selbst unklar und verschwommen sind. Sie können nicht correct deutsch schreiben, weil das, was sie denken, incorrect ist!

Welche Leistungen würde die theoretische Chemie von zwei so vortrefflichen Experimentatoren, wie Baeyer und Fischer, aufzuweisen haben, wenn der von Kekulé ihnen überkommene Mangel an exackt wissenschaftlichen Principien ihnen das Verständniss für die wissenschaftlichen Aufgaben der Chemie nicht geraubt hätte. Ohne das würden wir von diesen Forschern gewiss schon längst darüber belehrt worden sein, was Harnsäure, Isatin, Indigblau, was Caffeïn, Caffursäure und Theobromin ist. Voraussichtlich wird ein anderer Chemiker, welcher mehr kann, als blos Experimente und Formeln machen, Baeyer's und

---

[1]) Fischer bezieht sich hier auf das voraufgehende Formelbild von einer aus dem Diäthoxyhydroxycaffeïn hervorgehenden Säure.

Fischer's vortrefflichen Experimental-Arbeiten das Material entnehmen zur Ermittelung der chemischen Constitution der genannten Verbindungen in Berzelius' Sinne, ebenso wie — in richtiger Handhabung exakt wissenschaftlicher Principien und des Grundsatzes, dass man bei Erforschung des Unbekannten stets vom Bekannten auszugehen habe, und insbesondere die auf dem Gebiete der anorganischen Chemie gewonnenen Erfahrungen zur Erklärung der auf dem weiteren Felde der organischen Chemie uns aufstossenden Wahrnehmungen benutzen solle, — es mir vor einigen Jahren leicht wurde, Fischer's Hydrazine aus seinen eigenen Versuchen zu deuten. [1])

Ich gebe hier einen genauen Abdruck der besprochenen Bilder, acht von E. Fischer und zwei von Ad. Baeyer, ohne Commentar, denn sie sprechen für sich selbst, womit die beiden Chemiker die Constitution des Caffeïns bis Theobromins einerseits, des Indigblaus andererseits, auszudrücken vermeinen.

```
CH3.N—CH
    |  ||
    CO C—N.CH3          Caffeïn
    |  |   \
    |  |    >CO
    |  |   /
CH3.N—C==N
```

```
      C—N.CH3
      |  \
      |   CO            Atomgruppe im
      |   |               Caffolin
CH3.N—C   N
```

```
OH.CH—N.CH3
   |   \
   |    >CO             Caffolin
   |   /
CH3.NH.C==N
```

[1]) Möge es mir nicht falsch gedeutet, nicht als Eitelkeit ausgelegt werden, dass ich auf dieses Vorkommniss nochmals zurückkomme; dasselbe ist für die Richtigkeit meiner Erfahrung, dass die modernen Structurchemiker sich auf Irrwegen befinden, welche vom Ziele weit abführen, zu bezeichnend, um hier nicht noch einmal als Argument gegen die Structurchemie angezogen zu werden.

$$\begin{array}{l} CH_3.N-C.OH \\ \quad\; | \qquad \| \\ \quad\; CO\;\; C-N.CH_3 \\ \quad\; | \qquad | \qquad \rangle CO \\ CH_3.N-C=N \end{array}$$

Hydroxycaffeïn

$$\begin{array}{l} (a)\; CH_3.N-C(OH)-OC_2H_5 \\ \qquad\quad | \qquad | \\ \qquad\; CO\;\; C<^{OC_2H_5}_{N.CH_3} \\ \qquad\quad | \qquad | \qquad \rangle CO \\ \qquad CH_3.N-C=N \end{array}$$

Diäthoxyhydroxy-caffeïn

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad COOH \\ \qquad\qquad\qquad | \\ (1)\; HOOC\;\; HO.C-N.CH_3 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad | \qquad \rangle CO \\ \qquad CH_3N \text{———} C=N \end{array}$$

Säure aus Diäthoxy-hydroxycaffeïn

$$\begin{array}{l} \qquad\quad COOH \\ \qquad\quad | \\ \quad HO.C-N.CH_3 \\ \qquad\quad | \qquad \rangle CO \\ CH_3.HN-C=N \end{array}$$

Caffursäure

$$\begin{array}{l} CH_3.N-CH \\ \quad\; | \qquad \| \\ \quad\; CO\;\; C-N.CH_3 \\ \quad\; | \qquad | \qquad \rangle CO \\ \quad HN-C=N \end{array}$$

Theobromin

$$\begin{array}{c} O_2 \\ C_6H_4 \langle \; C-CH-CH-C \; \rangle C_6H_4 \\ N \qquad\qquad N \end{array}$$

Indigo[1])

[1]) Das ist Indigo à la Regenschirm, das Dach und der Knopf des Schirmes sind vorhanden, nur fehlt es am — Stiel! — Das nächste Bild (s. folgende Seite) führt uns Indigo à la Treppenthurm vor.

```
N—C6H4
|\  |
| >C
|/  |
HC  O          Indigo
|   |
HC  O
|\  |
| >C
|/  |
N—C6H4
```

Letztere sogenannte Formel erklärt Baeyer (S. 54 seiner Abhandlung) für noch verständlicher, als die vorhergehende. — Das ist Geschmackssache. Mir sind beide gleich unfasslich, und ich erblicke in allen den zehn Schemen nichts mehr und nichts weniger, als gleich geist- und inhaltlose, eitle

Formel-Gaukelspiele.

Hartbronze der alten Völker;

von

E. Reyer.

Verschiedene Völker haben für Waffen und Werkzeuge bald Bronze, bald Eisen verwendet. Die geologischen Verhältnisse mochten diesbezüglich entscheidend sein. In einem Gebiete fanden sich reine, oxydische Kupfererz-Lager und Zinnwäschen, in einem anderen Lande lagen ausgedehnte und reine Massen von Eisenerzen zu Tag; dort wurde Kupfer, Zinn und Bronze, hier aber Eisen gewonnen.

Von vornherein möchte man nun wohl annehmen, dass die Eisenmetallurgie im Allgemeinen mehr gepflegt wurde, als die Bronzegewinnung; vor Allem aber ist man geneigt, zu behaupten, dass die Völker, welche die Bronze als Nutzmetall verwendeten, den Völkern mit Eisencultur erliegen

mussten, wenn sie nicht auch das letztere Metall einführten. Beide Voraussetzungen sind aber unrichtig.

Die ältesten Culturvölker, die Aegypter, Babylonier und Phönizier haben während ihrer tausendjährigen Culturepochen immer die Bronze als herrschendes Nutzmetall verwendet[1]), obwohl einige Nachbarvölker (die Chetiter und Chalyber) in der Eisenmetallurgie tüchtig waren.

Diese Thatsache deutet darauf hin, dass die Bronze eben unter gewissen Voraussetzungen so vorzügliche Eigenschaften haben kann, dass sie die Concurrenz mit dem Eisen nicht zu scheuen braucht. Zur Begründung dieser Behauptung führe ich folgende Thatsachen an:

1) Zunächst muss hervorgehoben werden, dass das Eisen häufig schädigende Beimengungen (Schwefel, Phosphor etc.) enthält und dass es einer primitiven Metallurgie schwer fallen muss, demselben einen richtigen Gehalt an Kohlenstoff einzuverleiben. Auch ist zu berücksichtigen, dass selbst ein guter, reiner Stahl ein unbrauchbares Product liefert, wenn er nicht von einem erfahrenen, geschickten Schmied verarbeitet wird. Endlich ist bedeutungsvoll, dass das Eisen durch Oxydation viel rascher zerstört wird, als die Bronze. Diese negativen Momente begünstigten gewiss lange Zeit hindurch die Herrschaft der Bronze.

2) Bezüglich der Bronzemetallurgie ist hervorzuheben, dass man in alter Zeit in vielen Gebieten unberührte Erzlagerstätten hatte, welche nahe der Erdoberfläche oxydische Kupfererze und gediegenes Kupfer enthielten. Derartige Erze waren leicht zu verwerthen und ausgiebig.

3) Die Mischung der Metalle betreffend, mussten die Metallurgen aller Orte durch Erfahrung bald zu dem Ergebnisse gelangen, dass das Metall weich bleibt, wenn man zu wenig Zinn zusetzt, dass es hingegen durch einen zu reichlichen Zinngehalt spröde wird. Wir finden deshalb bei allen Völkern für Waffen Mischungen verwendet, deren Zinngehalt zwischen 6 und 16 oder näher zwischen 8 und

---

[1]) Bei den Indoeuropäern hat dagegen das Eisen ziemlich rasch den Sieg über die Bronze gewonnen.

12 % schwankt. Diese Mischungen haben sich als die besten erwiesen.

4) Bezüglich der Beimischungen fand man gleichfalls durch Erfahrung, dass die Bronze von den leicht oxydirbaren Beimengungen befreit sein müsse, wenn das Product für Waffen und Werkzeuge taugen sollte. Die Schmelzmeister der alten Zeit gaben sich natürlich über den Process keine Rechenschaft, sie achteten nur darauf, dass das Metall „gut gekocht“ sei, dass seine Oberfläche klar spiegelte, dann war die Schmelze vollendet [1]). Geringe Beimengungen von Eisen und Nickel, welche trotz anhaltenden Schmelzens fast immer im Metall zurückbleiben, schädigen die Güte der Legirung nicht.

5) Von besonderer Bedeutung ist die Beimengung von Phosphor. Dieser Stoff wirkt in zweierlei Weise günstig. Erstens verhindert er die Bildung von Oxyden, welche, in der Schmelze vertheilt, die Festigkeit des Metalles ausserordentlich schädigen; zweitens ist das Phosphor-Metall als solches sehr hart. Die Einführung des Phosphors in das Metall war einfach: der Metallurg konnte die apatithaltigen basischen Eruptivgesteine, an welche das Kupfererz so häufig gebunden ist, oder jenen Apatit, welcher auf den Kupfererzlagern bricht, als Zusätze verwenden. Auch ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Schmelzmeister des Alterthums gleich den Alchymisten und Metallurgen des Mittelalters geheimnissvolle Mischungen bereiteten, unter welchen bekanntlich Blut, Knochen, Excremente und andere phosphorhaltige Substanzen eine bedeutende Rolle spielten. In beiden Fällen wurde während des reducirenden Schmelzens Phosphor in das Metall einverleibt.

6) Als letztes Moment hebe ich hervor die Hämmerung. Die reine Bronze (mit 8 bis 12 % Sn) wird durch Abschrecken weich, durch nachträgliches Hämmern aber verdichtet und gehärtet. Wiederholt man diesen Process,

[1]) Das gilt nur für Waffenbronze. Die Schmuck-, Statuen- und Münzlegirungen, welche ja nicht so fest und hart zu sein brauchen, enthalten gemeiniglich Blei, oft auch Zink in beträchtlicher Menge.

so gewinnt die an sich weiche Bronze einen beträchtlichen Grad von Härte. Wendet man diese Bearbeitung auf eine Bronze mit geringem Phosphorgehalt an, so erhält man, wie Künzel gezeigt hat, ein Produkt, welches sich mit gutem Stahl messen kann.

Nun finden wir unter den alten Bronzewaffen der verschiedenen Völker nicht selten Stücke, welche in all den besagten Beziehungen trefflich sind. Sie sind rein, sie enthalten geringe Mengen Phosphor, sie sind in mässigem Grade elastisch, sie haben eine Härte, welche mitunter über 6 und nahe bis gegen 7 reicht. Dabei sind sie, wie die Hiebspuren der Schwert- und Axtschneiden zeigen, durchaus nicht spröde, sondern zäh; sie springen nicht aus, sondern erhalten nur geringe Eindrücke, wenn sie auf härtere Gegenstände stossen.

Diese Vorzüge der Hartbronze machen es wohl begreiflich, dass einige Culturvölker so lange Zeit der Bronzecultur anhingen, obwohl sie das Eisen kannten.

Belege.

Mehrere Autoren erwähnen, dass die Alten sehr harte Bronzen herzustellen verstanden. Chabas fand auch unter den ägyptischen Bronzen einige nahezu stahlharte Exemplare. Ich habe mit Bewilligung des Herrn Baron Sacken die Bronzen des Wiener Antikencabinets auf ihre Härte geprüft und nicht wenige (sogenannte) „prähistorische" Bronzewaffen und Werkzeuge gefunden, deren Härte zwischen 5 und 6 schwankte, ja sogar der des Quarzes nahe kam. Herr Baron Sacken gestattete mir, Proben von vier Stücken zu nehmen. Herr Professor Ludwig sagte in liebenswürdiger Weise die Durchführung der Analysen zu. Herr Dr. Smita führte die Untersuchung durch und ermächtigte mich, die Resultate mitzutheilen:

I. Beil von Maiersdorf (Bruchstück), enthält:

Cu 87,25, Sn 13,08, Ni 0,38, Fe Spur, P 0,25.

Das Metall ist dicht und zäh, hellgelb, braun patinirt. Härte 5.

II. Axt von Limburg (17 Cm. lang), enthält:

Cu 83,65, Sn 15,99, Ni 0,63, Fe Spur, P 0,054.

Die Legirung ist röthlich goldgelb, fest und zäh, dick grün patinirt. Wird von Feldspath kaum geritzt.

III. Schwert von Steier (Bruchstück), enthält:

Cu 85,05, Sn 14,38, Ni Spur, Fe Spur, P 0,106.

Das Metall ist röthlich gelb, fest und zäh, wie die Hiebspuren zeigen, mässig patinirt. Wird von Quarz nur schwer angegriffen.

IV. Meissel von Peschiera (15 Cm. lang), enthält:

Cu 88,06, Sn 11,76, Co Spur, Ni Spur, Fe Spur, P 0,027.

Die Legirung ist hochgelb, gleich allen anderen Funden vou derselben Oertlichkeit durch das Wasser blank gehalten. Die Härte = 5 (vgl. Sacken: Sitzungsber. Akad. Wien, Bd. 48).

Alle vier Stücke sind ganz frei von Blei und Zink.

Graz, im März 1882.

Ueber den Kohlensäureäther des Isohydrobenzoïns;

von

M. Wallach.

Auf Anregung des Herrn Prof. v. Meyer habe ich einige Versuche angestellt, welche bezweckten, aus Benzaldehyd Benzoylverbindungen zu gewinnen; das aus ersterem durch Einwirkung von Natrium nach Church[1]) entstehende Benzoylnatrium sollte, mit Halogenverbindungen zusammengebracht, direkt mit diesen in Wechselwirkung treten. Die mit Bromäthyl, Natriumamalgam und Benzaldehyd ausgeführten Versuche gaben kein bestimmtes Resultat; das

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 128, 295.

Aethylbenzoyl (Aethylphenylketon) hat sich, wenn überhaupt, dabei nur in geringen Mengen gebildet, auf welche aus dem Geruch des Productes geschlossen werden kann.

Benzaldehyd, Natrium und Chlorkohlensäureäther sollten sich unter Entbindung von Wasserstoff zu Benzoylcarbonsäureäther umsetzen.

In dieser Absicht wurde in die absolut-ätherische Lösung äquivalenter Mengen Benzaldehyd und Chlorkohlensäureäther nach und nach Natriumamalgam im Ueberschuss eingetragen. Wegen der sofort eintretenden Reaction verbindet man den Kolben mit einem Rückflusskühler. Wenn alles Natriumamalgam eingetragen ist, erhitzt man mehrere Stunden lang und bringt die ganze Masse dann noch heiss auf ein Absaugfilter. Im Filtrate schieden sich beim Erkalten des Aethers Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Nach dem Abdunsten des Aethers blieben neben einem gelbrothen Oel Krystalle zurück, welche nach dem Absaugen des Oels mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. Aus dem Oel setzten sich nach mehrtägigem Stehen noch feine Krystallnadeln ab, welche, gleich den obigen gereinigt wurden. Das auf dem Filter zurückbleibende Chlornatrium war ebenfalls mit solchen Krystallen, sowie einem Oel durchsetzt, welche mit siedendem Alkohol ausgezogen wurden.

Die durch die verschiedenen Operationen erhaltenen Krystalle besassen den gemeinsamen Schmelzpunkt 110°. Nach den Analysen, welche

5,15	5,16	5,06 % H	und
75,05	75,01	74,98 „ C	

ergaben, ist die Verbindung nach der Formel $C_{15}H_{12}O_3$ zusammengesetzt, welcher die prozentische Zusammensetzung: 5 % H 75 % C 20 % O entspricht.

Mit alkoholischem Kali gekocht, wird diese Verbindung unter Abscheidung von kohlensaurem Kali zerlegt. Aus der verdünnten, angesäuerten Flüssigkeit scheiden sich Flocken aus. Das Filtrat von diesen giebt an Aether wenig krystallinische Substanz und eine geringe Menge eines Oeles ab.

Die durch Kochen mit Wasser von anhängendem Oel befreiten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Krystalle, sowie die Flocken schmolzen bei 119°, gaben mit Chromsäure oxydirt, den deutlichen Geruch nach Bittermandelöl. In kalter conc. Salpetersäure lösten sich die Krystalle unter Abscheidung einer geringen Menge Oeles auf, während aus der salpetersauren Lösung beim Verdünnen mit Wasser Flocken von Benzoïn ausgeschieden wurden.

Die Krystalle haben demnach alle Eigenschaften des Isohydrobenzoïns; die bei 110° schmelzende Substanz ist als Kohlensäureäther des Isohydrobenzoïns:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5CHO \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5CHO \end{array}\right\} CO$$

aufzufassen. Die Menge des durch Zerlegen desselben mit alkoholischem Kali entstehenden kohlensauren Kalis entspricht genau der aus der folgenden Gleichung berechneten:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5, CHO \\ C_6H_5, CHO \end{array}\right\} CO + 2KOH = CO\left\{\begin{array}{l} OK \\ OK \end{array}\right. + \begin{array}{l} C_6H_5CHOH \\ C_6H_5CHOH \end{array}.$$

Das kohlensaure Isohydrobenzoïn ist in kaltem Wasser gar nicht, in siedendem wenig löslich, Alkohol und Aether nehmen es in der Kälte nicht, leicht aber in der Wärme auf; in Benzol löst sich die Substanz schon in der Kälte leicht, in Schwefelkohlenstoff nicht. Aus Alkohol krystallisirt das Isohydrobenzoïncarbonat in farblosen monoklinen Blättchen, die bei 110° schmelzen. Dasselbe ist partiell ohne Zersetzung sublimirbar.

Um die Entstehung des kohlensauren Isohydrobenzoïns zu erklären, kann man sich vorstellen, dass zunächst das aus 2 Mol. Benzaldehyd durch Aufnahme von 2 At. Natrium hervorgehende Isohydrobenzoïnnatrium: $\begin{array}{l} C_6H_5, CHONa \\ C_6H_5, CHONa \end{array}$ sich mit Chlorkohlensäureäther in Chlornatrium und einen complexen Aether folgendermassen umsetzt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5, CHONa \\ C_6H_5, CHONa \end{array} + 2ClCOOC_2H_5 = 2NaCl + \underbrace{\begin{array}{l} C_6H_5, CHOCOOC_2H_5 \\ C_6H_5, CHOCOOC_2H_5 \end{array}}_{\text{Hypothetischer Aether}}.$$

Dieser Aether geht durch Abspaltung der Elemente von kohlensaurem Aethyl, resp. Kohlensäure und Aethyläther in kohlensaures Isohydrobenzoïn über. Da während der Reaction in der That Kohlensäure auftritt, so ist die Zersetzung im letzteren Sinne wahrscheinlich:

$$\begin{matrix} C_6H_5, CHOCOOC_2H_5 \\ C_6H_5, CHOCOOC_2H_5 \end{matrix} = CO_2 + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5, CHO \\ C_6H_5, CHO \end{matrix}\right\} CO}_{\text{Kohlensaures Isohydrobenzoïn}}.$$

Dass der Process nicht glatt verläuft, ergiebt sich aus der ziemlich geringen Ausbeute an kohlensaurem Isohydrobenzoïn und aus der nicht unbeträchtlichen Menge öliger Nebenprodukte.

Sobald mir mehr von diesen zur Verfügung steht, werde ich meine Aufmerksamkeit darauf richten, um die Wechselwirkung von Benzaldehyd, Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam aufzuklären.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im März 1882.

Verhalten der Orthonitrooxyphenylessigsäure gegen Reductionsmittel;

vorläufige Mittheilung

von

Alexander Thate.

Durch Reduction der Orthonitrooxyphenylessigsäure mittelst einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure erhielt Fritzsche[1]) Orthoamidooxyphenylessigsäureanhydrid. Da die Orthonitrophenylessigsäure bei der Reduction ein entsprechendes Verhalten zeigt und ebenfalls ein sog. Anhydrid,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 288.

das Oxindol, liefert, so wurde eine Reihe von Versuchen zu dem Zwecke angestellt, zu prüfen, ob sich, vom Orthoamidooxyphenylessigsäureanhydrid ausgehend, Körper darstellen lassen, welche den Orthoamidophenylessigsäurederivaten entsprechen.

Es ergab sich hierbei, dass in der That durch Einwirkung von salpetriger Säure, Brom und Essigsäureanhydrid auf das nach Fritzsche's Vorschrift dargestellte Reductionsprodukt der Orthonitroxyphenylessigsäure schön krystallisirende Substanzen erhalten werden. Die Analyse derselben zeigte jedoch, dass sie sämmtlich geringe Mengen von Chlor enthielten, von denen sie durch Umkrystallisiren nicht befreit werden konnten. Eine Prüfung des angewandten Anhydrids ergab auch für dieses einen Chlorgehalt, welcher um so grösser war, je länger die Orthonitrooxyphenylessigsäure bei der Reduction mit Salzsäure erhitzt wurde. Jedoch erst nach 48stündigem Kochen des Orthoamidooxyphenylessigsäureanhydrids mit verdünnter Salzsäure gelang es, ein einheitliches Produkt darzustellen, dessen Zusammensetzung nach dem Ergebniss der angestellten Analyse durch die Formel $C_8H_6ClNO_2$ ausgedrückt werden muss, während die empirische Formel des Orthoamidooxyphenylessigsäureanhydrids $C_8H_7NO_2$ ist. Hinsichtlich seines Aussehens, seiner Löslichkeitsverhältnisse und seiner Krystallisationsfähigkeit besitzt der erhaltene Körper mit dem Orthoamidooxyphenylessigsäureanhydrid Fritzsche's grosse Aehnlichkeit, schmilzt jedoch bei 197°, während der Schmelzpunkt des Anhydrids bei 143°—144° liegt.

Eine nochmalige Prüfung der hier in Frage kommenden Reaction wird nach Darstellung grösserer Mengen von Untersuchungsmaterial angestellt werden und hierdurch ausdrücklich vorbehalten.

Reducirt man die Orthonitrooxyphenylessigsäure nicht in saurer, sondern in alkalischer Lösung, so entsteht Azoorthooxyphenylessigsäure, gemäss folgender Gleichung:

$$2\left\{C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_4,NO_2\end{matrix}\right\}COOH\right\}+4H_2=\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H_2,COOH\\OC_6H_4,N\end{matrix}\right.\\C\left\{\begin{matrix}OC_6H_4,N\\H_2,COOH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}+4H_2O.$$

Am besten verfährt man bei der Reduction in folgender Weise: In eine 10°/₀ wässerige Lösung von orthonitrooxyphenylessigsaurem Natron wird unter gelindem Erwärmen Natriumamalgam in kleinen Portionen eingetragen. Hierbei färbt sich die ursprünglich gelbroth aussehende Lösung dunkler. Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages, welcher nach dem Erkalten der Masse abgesaugt und in wenig Wasser gelöst wird. Säuert man die Lösung mit Essigsäure oder Salzsäure schwach an, so fällt Azoorthooxyphenylessigsäure in Form kleiner, schön gelbroth gefärbter Krystallnadeln aus.

Dieselbe reagirt schwach sauer, ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien mit gelber, in Salzsäure mit rother Farbe löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen auf Platinblech schmilzt sie zunächst bei 151°—152° zu einer schön weinrothen Flüssigkeit, zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Ausstossen gelber Dämpfe und verbrennt schliesslich mit russender Flamme unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle. Soweit bis jetzt festgestellt werden konnte, scheint sie gut characterisirte Salze zu bilden; das Silbersalz, welches der Analyse unterworfen wurde, ist schwach explosiv. Am besten lässt sich die Säure aus starkem Alkohol umkrystallisiren.

Die Untersuchung über die Reduction der Orthonitrooxyphenylessigsäure und über die sich durch dieselbe bildenden Körper werde ich fortsetzen und hoffe, recht bald Weiteres darüber berichten zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium im März 1882.

Bemerkungen über zwei chemische Publicationen;

von

M. Nencki.

Den Lesern dieses Journals dürfte es bekannt sein, dass Herr Max Wittenberg[1]) durch Erhitzen von Citronensäure und Resorcin mit conc. Schwefelsäure ein krystallisirtes Produkt von der Zusammensetzung $C_{21}H_{18}O_6$ erhielt, welches er wegen der blauen Fluorescenz seiner alkalischen Lösung mit dem Namen Resocyanin bezeichnete. Kurz darauf veröffentlichte Herr W. Schmid[2]) die Beobachtung, dass durch Erhitzen von Acetessigäther und Resorcin mit Chlorzink oder conc. Schwefelsäure ebenfalls Resocyanin gebildet wird.

In Folge der Lectüre eines Referates in den Berliner Berichten über die Arbeit Wittenberg's fühlte Herr Georg Fraude[3]) das Bedürfniss, „weil er sich schon vor längerer Zeit mit fast der gleichen Reaction beschäftigte", auch seine Beobachtungen hierüber zu publiciren.

Die ganze Mittheilung von Fraude beschränkt sich auf die Beschreibung des Factums, dass beim Erhitzen von einem Molekül Weinsäure mit zwei Molekülen Resorcin unter Zusatz von $1^0/_0$ (?) Schwefelsäure auf 165—168⁰ ein Harz resultirt, dessen alkalische Lösungen grün fluoresciren und der durch Brom in einen mit carmoisinrother Farbe in Alkalicarbonaten löslichen Farbstoff verwandelt wird. Bezugnehmend auf die Arbeit Wittenberg's sagt er ferner, dass auch er durch Erhitzen von Resorcin mit Citronensäure und conc. Schwefelsäure ein Produkt erhalten habe, das durch seine blaue Fluorescenz in alkalischer Lösung ausgezeichnet sei. Herr Fraude sagt nichts davon, ob er die Körper krystallinisch und in reinem Zustande erhalten habe. Im Gegentheil, er erklärt „nicht in der Lage zu sein, Mittheilungen über die Zusammensetzung dieser Körper zu machen", beabsichtigt auch gar nicht den Gegenstand weiter

---

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 125.

[2]) Das. [2] 25, 81.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 1881, S. 2558.

zu verfolgen, noch Herrn Wittenberg in Verfolg seiner Arbeit in den Weg treten zu wollen. Er giebt sich aber auch nicht die Mühe, die in einem deutschen Journal publicirte Originalarbeit Wittenberg's durchzulesen. Da aber in dem Referat in den Berliner Berichten angegeben ist, dass das reine Resocyanin in Alkalien farblos mit blauer Fluorescenz löslich ist, sein Produkt aber in Alkalien zwar blau fluorescirte, aber mit rother Farbe sich löste, so ist es ihm bequemer mit der Phrase: „Es muss dahin gestellt bleiben, ob der von mir aus der Citronensäure erhaltene Farbstoff damit (scl. mit dem Resocyanin) identisch ist" sich über diese Schwierigkeit hinwegzusetzen. Es würde ihn ja einige Stunden Arbeit kosten, das Produkt von Wittenberg darzustellen und mit dem seinigen zu vergleichen. Wittenberg[1]) hebt ausdrücklich hervor, dass, solange das Resocyanin nicht ganz rein ist es sich in Alkalien mit weinrother Färbung löst und blaugrün fluorescirt. So wenig aber sich Herr Fraude um die Reindarstellung und Feststellung der Zusammensetzung seiner Substanzen kümmert, so schnell weiss er für dieselben einen Namen zu finden, und so sind wir um zwei Namen, nämlich Resorcintartreïn und Resorcincitreïn reicher geworden, unter denen man sich aber zwei Dinge zu denken hat, für die es eigentlich nur einen unparlamentarischen Namen giebt.

In dem letztausgegebenen Hefte der berliner Berichte Jahrgang 1882 S. 555 theilen uns die Herren S. Damm und L. Schreiner mit, dass sie wegen der grossen Aehnlichkeit der Bernsteinsäure mit der Phtalsäure auf Veranlassung des Professor von Marx, Untersuchungen über das Verhalten der Bernsteinsäure gegen Phenole bei Gegenwart wasserentziehender Mittel unternommen haben. Wie sie selbst mittheilen hat in Bezug auf die Bernsteinsäure ihre Untersuchung nicht das gewünschte Resultat geliefert; auch erfuhren sie, allerdings erst während sie mit der Untersuchung des aus Bernsteinsäure und Resorcin entstandenen Produktes beschäftigt waren, dass dasselbe bereits unter dem

---

[1]) A. a. O. S. 126.

Namen: Malins Substanz von Baeyer erwähnt wird, jedoch noch nicht näher untersucht zu sein scheint. Sie beschreiben sodann, dass Pyrogallol und Bernsteinsäure bei Gegenwart wasserentziehender Mittel eine krystallinische Verbindung bilden und auch Weinsäure, Citronensäure, Glycerin, Oxamid u. s. w. mit Chlorizink geschmolzen Produkte liefern, die sich mit grüner bis blauer Fluorescenz in Alkalien lösen. —

Hätten sich diese Herren, resp. ihre Lehrer nur die geringste Mühe gegeben, sich in der chemischen Literatur umzuschauen, so wäre ihnen unmöglich entgangen, dass die meisten ihrer neu darzustellenden Produkte bereits bekannt sind. Das Succinylfluoresceïn wurde von N. Sieber und mir[1]) vor, mehr als einem Jahre beschrieben, noch früher sogar hat J. Rosicki[2]) aus Isobernsteinsäure und Resorcin das Isosuccineïn dargestellt und analysirt. Ueber die Einwirkung von Glycerin auf Phenole liegen Angaben von Reichl[3]) vor, und das aus Resorcin durch Chlorzink erhaltene Produkt wird aller Wahrscheinlichkeit nach identisch sein mit der durch Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure auf Resorcin entstehenden und von L. Barth und H. Weidel[4]) ausführlich beschriebenen Substanz. —

Ich habe gerade diese zwei Publicationen aus den Berliner chemischen Berichten herausgegriffen, weil die in ihnen behandelten Gegenstände mich speciell angehen. Es wäre aber eine leichte Sache noch weitere „Originalmittheilungen" à la Fraude u. s. w. vorzuführen. Der Grund aber, weshalb ich dies überhaupt thue, ist der, dass ich die Herausgeber resp. Redacteure chemischer Zeitschriften darauf aufmerksam machen möchte, mit welcher Nachlässigkeit und Rücksichtslossigkeit gegen das chemische Publikum manche chemische Arbeit jetzt fabricirt wird. Nach meiner Ansicht wäre es viel richtiger, im Interesse der Wissenschaft und

---

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 153.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1880, S. 208.
[3]) Das. 1876, S. 1429, u. Dingler's Journ. 235, 232.
[4]) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 1464.

auch der Verfasser selber, wenn solche Mittheilungen ungedruckt blieben. —

Bern, im März 1882.

Ueber die aus Ketonen hervorgehenden Dinitroverbindungen;

von

G. Chancel.[1])

Nach einer vor einigen Jahren veröffentlichten Abhandlung[2]) des Verfassers wird durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Diäthylketon, neben Propionsäure Dinitroäthan: $C_2H_4(NO_2)_2$ erzeugt. Dieser Vorgang findet durch folgende Gleichung seine Erläuterung:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} CO + 2\,NO_2OH = C_2H_5, COOH + H_2O + C_2H_4(NO_2)_2.$$

In gleicher Weise entsteht aus Dipropylketon das Dinitropropan neben Buttersäure. Die beiden genannten Dinitrokörper sind mit den auf anderem Wege dargestellten gleichnamigen Verbindungen[3]) identisch; beide enthalten das Radical Dinitromethyl: $CH(NO_2)_2$; das Dinitroäthan hat die Zusammensetzung: $CH_3, CH(NO_2)_2$.

Dinitropentan („acide amylnitreux"): $C_4H_9, CH(NO_2)_2$ wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diamylketon (Capron) neben Capronsäure gewonnen. Das letztere ist das Produkt der trocknen Destillation von capronsaurem Kalk, und zwar wurde die über 175° übergehende Fraction des Rohdestillates dazu verwandt. Durch Zersetzung des Kaliumsalzes vom Dinitropentan mit Salzsäure gewinnt man das letztere als ölige, schwere Flüssigkeit. — Seine Kaliumverbindung: $C_4H_9, CK(NO_2)_2$ krystallisirt aus Wasser in glänzenden gelben Blättchen, ähnlich ist das schwerer lösliche Silbersalz. — Reductionsmittel verwandeln das Di-

---

[1]) Auszug aus Compt. rend. 94, 399.

[2]) Das. 87, 1405.

[3]) ter Meer, Ann. Chem. Pharm. 181, 6 ff.

nitropentan in **normale** Valeriansäure, Ammoniak und Hydroxylamin:

$$C_4H_9, CH(NO_2)_2 + 8H = H_2O + C_4H_9, COOH + H_3N + \left.\begin{matrix} H_2 \\ HO \end{matrix}\right\} N.$$

Dinitrobutan („acide butylnitreux"): $C_3H_7, CH(NO_2)_2$, ist dem obigen Homologen ähnlich; es entsteht neben Normal-Valeriansäure aus Dibutylketon: $\left.\begin{matrix} CH_2, C_3H_7 \\ CH_2, C_3H_7 \end{matrix}\right\} CO$, welches als unter 175° destillirendes Nebenprodukt der Darstellung von Capron (aus dem Kalksalz der Gährungscapronsäure, welche Normal-Valeriansäure enthält) gewonnen wird. — **Dinitrobutan-Kalium** krystallisirt in gelben Prismen.

Dinitrohexan („acide hexylnitreux"): $C_5H_{11}, CH(NO_2)_2$, ist das Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf Methylhexylketon (sog. Methylönanthol): $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_{13} \end{matrix}\right\} CO$; daneben bilden sich Essig- und Capronsäure. — Das aus seinem, in schön gelben Blättern krystallisirenden **Kaliumsalz** isolirte Dinitrohexan bildet ein öliges Liquidum, schwerer als Wasser. Bemerkenswerth ist, dass bei seiner Entstehung die nitrirende Wirkung der Salpetersäure sich nur auf das complicirter zusammengesetzte Radical des Ketons erstreckt, wie aus folgender Gleichung erhellt:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_{13} \end{matrix}\right\} CO + 2NO_2OH = CH_3COOH + H_2O + C_6H_{12}(NO_2)_2.$$

Gleich seinen Homologen verwandelt sich das Dinitrohexan durch Behandeln mit Reductionsmitteln in die Fettsäure von gleicher Zahl Kohlenstoffatome: Capronsäure und in Ammoniak, sowie Hydroxylamin.

Aus den Beobachtungen über die Einwirkung der Salpetersäure auf Isovaleron (Diisobutylketon), sowie Isobutyron (Diisopropylketon), welche einfacher zusammengesetzte Nitroverbindungen liefern, als die isomeren normalen Ketone (Valeron und Butyron), ergiebt sich, dass nur solche Ketone in eine Fettsäure und ein Dinitroderivat zerlegt werden, welche wenigstens **ein** primäres Radical: CH_2R' enthalten.

Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen;

von

M. Nencki.

4. Mittheilung.

In der letzten Mittheilung über diesen Gegenstand[1]) wurde angegeben, dass ähnlich wie durch Erhitzen von Resorcin und Ameisensäure das Resaurin, so durch Erhitzen des Phenols und der Ameisensäure mit Chlorzink eine Substanz von den Eigenschaften des Aurins entsteht. Die mit dem damals erhaltenen Produkte ausgeführten Analysen ergaben mit der Formel des Aurins keine scharf stimmenden Zahlen. Ich habe seither gemeinschaftlich mit meinem Assistenten Dr. Wilhelm Schmid diese Untersuchungen fortgesetzt, und sind die erzielten Resultate zum Theil auch in der Doctordissertation des Herrn Schmid veröffentlicht worden. —

Wir haben zunächst das Aurin aus Ameisensäure und Phenol in grösserer Menge dargestellt und uns von der Identität desselben mit dem aus Phenol und Oxalsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure erhaltenen Aurin überzeugt. Was die Darstellung betrifft, so haben wir gesehen, dass die zuerst angewandten Verhältnisse ziemlich das günstigste Resultat geben. 10 Grm. Ameisensäure, 30 Grm. Phenol und 40 Grm. Chlorzink werden in einem kleinen Kolben mit eingesenktem Thermometer am Rückflusskühler erhitzt. Es ist gut, die Temperatur der Schmelze nicht über 120° steigen zu lassen und dafür etwas länger, bei Anwendung von 30 Grm. Phenol circa 3 Stunden zu erhitzen. Die Schmelze wird sodann in Wasser gegossen und im Dampfstrome destillirt, wodurch das Aurin von unverändertem Phenol befreit wird. Der Farbstoff hinterbleibt dann in der Retorte als festes grünes, metallisch glänzendes Harz. Nach mehrfachen Versuchen, aus dem Rohprodukt reines Aurin darzustellen, hat uns das

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 546.

von Zulkowsky[1]) empfohlene Verfahren zum gewünschten Ziele geführt. Nach seiner Vorschrift wurde das Rohprodukt in Natronlauge gelöst und in die Lösung ein Strom von schwefliger Säure so lange eingeleitet, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt war; es wurde hierbei eine ziemliche Menge einer braunen Substanz ausgeschieden. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde gelinde erwärmt, und mit Salzsäure der Farbstoff in rothen Flocken ausgeschieden. Nachdem dieselben auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen waren, haben wir die Substanz zum zweiten Male in saurem schwefligsaurem Natron gelöst, wobei nur noch Spuren des braunen Körpers zurückblieben. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und einige Tage in der Kälte stehen gelassen. Nach dieser Zeit schied sich der Farbstoff in schönen, rothen Flocken aus; dieselben wurden abfiltrirt, ausgewaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaction und schliesslich im Luftbade bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

0,2848 Grm. gaben 0,8160 Grm. CO_2 und 0,1372 Grm. H_2O oder 78,13 % C und 5,34 % H.

0,3022 Grm. gaben 0,8679 Grm. CO_2 und 0,1404 Grm. H_2O oder 78,33 % C und 5,16 % H.

Gefunden.			Das Aurin $C_{19}H_{14}O_3$ enthält:	
78,13 %	und 78,33 %	C	78,62 %	C
5,34 „	„ 5,16 „	H	4,83 „	H

Diese Resultate, verbunden mit den total gleichen Eigenschaften unseres Präparates mit dem aus Corallin dargestellten Aurin, lassen wohl keinen Zweifel, dass beide identisch sind. Wenn es übrigens noch weiterer Beweise für die Identität bedürfte, so finden sich diese in der Analogie der Ameisensäure-Chlorzink-Reaction mit anderen Phenolen. Wie wir aus Phenol und Resorcin das Aurin resp. Resaurin erhielten, so haben wir auf gleiche Weise aus Kresol und Orcin die entsprechenden Farbstoffe dargestellt. —

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **194**, 124.

Kresolaurin.

Käufliches Kresol wurde wiederholt rectificirt und die bei 200° übergehende, also hauptsächlich aus Parakresol bestehende Fraktion zur Darstellung des Farbstoffs verwendet. Man erhitzt 1 Theil Ameisensäure mit 2 Theilen Kresol und 2,5 Theilen Chlorzink in einem Kölbchen auf 105—110° und zwar bei Anwendung von 20 Grm. Kresol circa 4 Stunden. Die Schmelze wurde in Wasser gegossen und durch Destillation im Dampfstrome von unverändertem Kresol befreit. Das nach dem Erkalten hart gewordene Harz zeigt ein schwarzes, wenig glänzendes Aussehen und unterscheidet sich schon dadurch von dem Rohprodukt aus Phenol. In Alkalien löst sich dasselbe mit schöner und intensiver rother Farbe, welche einen Stich in das Blaue hat. Zur Reinigung haben wir dieses Rohprodukt nun sofort in Natronlauge gelöst, die Lösung durch Zusatz von saurem schwefligsaurem Natron entfärbt, wobei ebenfalls ein brauner Körper ungelöst bleibt und aus dem Filtrate die neue Verbindung durch Salzsäure ausgefällt. Dieselbe scheidet sich in Form schön rother Flocken aus, welche auf einem Filter gesammelt und nochmals in gleicher Weise gereinigt werden. Die gut ausgewaschene und bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz wurde analysirt und gab folgende Zahlen:

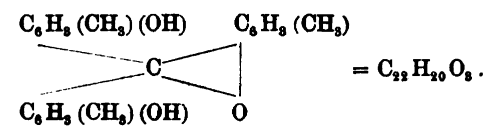
1) 0,2520 Grm. gaben 0,7337 Grm. CO_2 und 0,1380 Grm. H_2O oder 79,40 % C und 6,07 % H.

2) 0,2674 Grm. gaben 0,7788 Grm. CO_2 und 0,1476 Grm. H_2O oder 79,43 % C und 6,13 % H.

Die aus diesen Zahlen berechnete Formel $C_{22}H_{20}O_3$

	enthält:	Gefunden: 1.	2.
C	79,51 %	79,40 %	79,43 %
H	6,02 „	6,07 „	6,13 „

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass das aus Kresol und Ameisensäure erhaltene, bis jetzt unbekannte Produkt homolog dem aus Phenol dargestellten Aurin ist. Wir bezeichnen dasselbe deshalb als Kresolaurin. Die Structurformel des Kresolaurin ergiebt sich ohne Weiteres aus der des Aurins und ist folgende:



Das auf obige Weise dargestellte Kresolaurin ist ein lebhaft rothes, amorphes Pulver und in seinen Eigenschaften dem Aurin ziemlich ähnlich. Es ist leicht und mit gelber Farbe löslich in Eisessig, weniger in Alkohol und Aether, schwer löslich in verdünnter Essigsäure, absolut unlöslich in Wasser. In den fixen Alkalien löst sich das Kresolaurin leicht mit fuchsinrother Farbe, mit einem Stich in's Blaue. Durch Säuren wird dasselbe aus der alkalischen Lösung in schönen rothen Flocken unverändert abgeschieden. In englischer Schwefelsäure wird das Kresolaurin beim gelinden Erwärmen aufgelöst und durch Wasser unverändert ausgefällt. Mit rauchender Schwefelsäure auf 100° erwärmt, bildet dasselbe eine Sulfonsäure, welche mit Natron und Kali krystallisirende Salze giebt, die in Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslich sind.

Durch Zusatz vom Brom zu einer Lösung des Kresolaurins in Alkohol und Eisessig entsteht ein Bromprodukt, welches durch Wasser als braunes amorphes Pulver abgeschieden werden kann. Dasselbe giebt mit Natron und Kali krystallisirende Verbindungen von grünem Metallglanz, die sich in Alkohol und Wasser mit höchst intensiver, rother Farbe lösen. Der ursprüngliche Farbstoff, sowie auch die Sulfonsäure und das Bromprodukt werden durch Erwärmen mit Natronlauge nicht zerstört.

Da die Farbe des Kresolaurins eine hübschere war, als die des Phenolaurins, so war die Möglichkeit vorhanden, dieselbe vielleicht technisch zu verwerthen. Herr Prof. Gnehm, in der Farbenfabrik von Bindschedler und Busch in Basel, hat uns aber über die ihm eingesandten Farbstoffmuster Folgendes mitgetheilt: „Ich bin sehr rasch zur Ueberzeugung gekommen, dass die Farbe in der Form (bezieht sich auf reines Kresolaurin) keine Aussicht auf Verwendung hat. Im Verhalten gegen Fasern gleicht der Farbstoff ausserordentlich dem Corallin: in alkalischem Bad geht er roth

auf, in saurem gelb. Die grosse Empfindlichkeit gegen Säuren macht den Farbstoff unbrauchbar. Was die Sulfonsäure und das Bromprodukt anbelangt, so stimmt ihr Verhalten gegen Alkalien und Säuren mit den bezüglichen Eigenschaften des ursprünglichen Farbstoffes überein. Die Nuance ist eine andere, mehr bräunliche, jedoch keineswegs so günstige, dass abgesehen von der leichten Veränderlichkeit durch Säuren und Alkalien der Farbstoff eine Concurrenz mit den gebräuchlichen Farbstoffen aushalten könnte."

Orcinaurin.

Dieser Körper, dessen Bildung in der letzten Mittheilung erwähnt wurde, entsteht wenn ein Theil Ameisensäure, ein Theil wasserfreies Orcin und zwei Theile Chlorzink, bei Anwendung von 20 Grm. Orcin, zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden. Die Schmelze wird hierauf in Wasser gegossen, welches das Chlorzink und das unveränderte Orcin auflöst, während das neue Produkt als amorphes Pulver ungelöst zurückbleibt. Dasselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Löst man das trockne Pulver in ziemlich viel siedendem Eisessig und filtrirt heiss, so scheidet sich nach dem Erkalten die neue Verbindung in braunrothen Nadeln aus. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. So dargestellt erscheint die Substanz in braunrothen Nadeln, welche lufttrocken noch Essigsäure enthalten, die sie jedoch im Exsiccator über Natronkalk ziemlich rasch verlieren. Die zuletzt über Schwefelsäure getrocknete Verbindung verlor im Luftbade bei 100° nichts mehr an Gewicht; die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

1) 0,2144 Grm. gaben 0,5718 Grm. CO_2 und 0,1010 Grm. H_2O oder 72,71 % C und 5,22 % H.

2) 0,2015 Grm. gaben 0,5379 Grm. CO_2 und 0,0927 Grm. H_2O oder 72,80 % C und 5,11 % H.

Die aus diesen Zahlen berechnete Formel $C_{22}H_{18}O_5$

	ergiebt:	Gefunden: 1.	2.
C	72,92 %	72,71 %	72,80 %
H	4,9 „	5,22 „	5,11 „

Würde die Verbindung ganz dem Resaurin entsprechen, wie das Kresolaurin dem Phenolaurin, so müsste dieselbe die Zusammensetzung $C_{22}H_{20}O_6$ haben. Wie man sieht, unterscheidet sich die aus den analytischen Belegen berechnete Formel $C_{22}H_{18}O_5$ von obiger einzig und allein durch ein Minus von einem Molekül Wasser. Es tritt demnach bei der Bildung der Substanz aus Orcin, Ameisensäure und Chlorzink, die wir der Analogie halber mit „Orcinaurin“ bezeichnen wollen, noch ein Molekül Wasser aus; man kann sich demnach die Constitution des Orcinaurins in folgender Weise veranschaulichen:

```
                 C6H2(CH3)OH                                   C6H2(CH3)OH
                /           \                                 /          \
 HO     O — C               O      oder auch    HO     O — C              CH2
    \   |  /  \            /                      \   |  /  \            /
 (CH3)C6H2      C6H2(CH3)OH                      (CH3)C6H2     C6H2
                                                                   \
                                                                    (OH)2
```

je nachdem man sich das Wasser als aus zwei Hydroxylgruppen oder aus einer Hydroxyl- und einer Methylgruppe ausgetreten denkt. Das Orcinaurin löst sich leicht mit braungelber Farbe in Aether, Alkohol und Eisessig, es ist unlöslich in Wasser. Seine Eigenschaften sind überhaupt sehr ähnlich denen des Resaurins. Wie letzteres, so löst sich auch das Orcinaurin mit braunrother Farbe in Alkalien und wird durch Zusatz von Säuren als amorphes Pulver wieder ausgefällt. Mit englischer Schwefelsäure erwärmt, löst es sich auf und wird durch Wasser unverändert abgeschieden; mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, bildet es eine Sulfonsäure. Erwärmt man ein Gemisch von Orcinaurin, Essigsäureanhydrid und wasserfreiem, essigsaurem Natron so lange in einem Kölbchen mit Rückflusskühler, bis das Orcinaurin vollständig gelöst ist, so erhält man ein Acetylderivat des Orcinaurins. Durch gelindes Erwärmen mit absolutem Alkohol wird vorerst das unveränderte Essigsäureanhydrid zerstört, aus der alkoholischen Lösung erhält man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels das Acetylderivat in Form eines blassrothen amorphen Pulvers, welches über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet, folgende Zahlen gab:

0,1710 Grm. gaben 0,4365 Grm. CO_2 und 0,0806 Grm. H_2O oder 69,59 % C und 5,20 % H.

Hieraus berechnet sich die Formel eines Monoacetylderivates des Orcinaurins von der Zusammensetzung:

$$C_{22} H_{17} O_5 (C_2 H_3O).$$

Dieselbe enthält:		Gefunden:
C	69,56 %	69,59 %
H	4,83 „	5,20 „

Das Monoacetylorcinaurin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es ist uns nicht gelungen, dasselbe krystallinisch zu erhalten.

Wir haben auch versucht aus dem Resaurin ein Acetylderivat darzustellen. Zu dem Zwecke wurde vollkommen trockenes und reines Resaurin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem, essigsaurem Natron längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, bis alles Resaurin gelöst war. Als sich beim Erkalten nichts abgeschieden hatte, wurde die Schmelze zur Zerstörung des unveränderten Essigsäureanhydrids mit absolutem Alkohol gelinde erwärmt, schliesslich zum Sieden erhitzt und filtrirt. Aus der erkalteten alkoholischen Lösung schied sich nach einiger Zeit ein hellziegelrothes Pulver aus, welches noch einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde. Die Analyse des so erhaltenen Präparates ergab folgende Zahlen:

0,2322 Grm. gaben 0,5743 Grm. CO_2 und 0,0934 Grm. H_2O oder 67,44 % C und 4,47 % H.

Es war somit unverändertes Resaurin (enthält 67,43 % C u. 4,16 % H). Auch mit Benzoylchlorid gelang es uns nicht, eine gut charakterisirte Verbindung des Resaurins zu erhalten.

Die Ausbeute an Aurin und dessen Homologen ist je nach der Natur des Phenols verschieden. Am glattesten verläuft die Ameisensäure-Chlorzink-Reaction mit Resorcin; schon geringer ist die Ausbeute an Orcinaurin. Aus Phenol und Kresol erhielten wir etwa 20 % der berechneten Menge. Auch ist es vortheilhafter in kleinem Maassstabe zu operiren, da bei Anwendung grösserer Mengen das Erhitzen längere Zeit fortgesetzt werden muss, wodurch mehr

braune Produkte entstehen und die Ausbeute an reinem Farbstoff sich verringert. Wie das Aurin, so werden auch das Resaurin, Orcinaurin und Kresolaurin durch Reductionsmittel in die entsprechenden Leukoverbindungen übergeführt.

Die Entstehung des Aurins und seiner Homologen, beim Erhitzen der Phenole mit Ameisensäure und Chlorzink erfolgt jedenfalls nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{3\,(C_6H_5OH)}_{\text{Phenol}} + \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure}} = \underbrace{C_{19}H_{16}O_3}_{\text{Leukaurin}} + 2\,H_2O$$

Das in erster Instanz entstandene Leukaurin wird aber sofort zu Aurin oxydirt.

Diese Synthese des Aurins und dessen Homologen ist demnach die direkteste Bestätigung der, namentlich durch die Arbeiten von E. und O. Fischer ziemlich allgemein angenommenen Ansicht, dass, einerseits das Aurin, andererseits das Pararosanilin Hydroxyl- resp. Amidoderivate des Triphenylmethans sind. Das Verhalten der Ameisensäure gegen Phenole beim Erhitzen mit Chlorzink ist analog dem Verhalten dieser Säure beim Erhitzen mit Anilin oder Guanidin. Weith[1]) zeigte, dass das Hofmann'sche Methenyldiphenyldiamin schon beim blossen Erhitzen von Ameisensäure und Anilin sich bildet, welche Beobachtung ihn auch zur richtigen Interpretation der Entstehung der Guanamine führte. Das oben Gesagte wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$1)\quad \underbrace{CHOOH}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{2\,(NH_2C_6H_5)}_{\text{Anilin}} = \underbrace{CH\begin{cases} N-C_6H_5 \\ NH-C_6H_5 \end{cases}}_{\text{Methenyldiphenyldiamin}} + 2\,H_2O.$$

$$2)\quad \underbrace{CHOOH}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{2\left(C\begin{cases} NH_2 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}\right)}_{\text{Guanidin}} = \underbrace{CH\begin{cases} N-C=NH \\ \qquad\quad >NH \\ NH-C=NH \end{cases}}_{\text{Formoguanamin}} + 2H_2O + NH_3.$$

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 457.

$$3)\quad \underbrace{CHOOH}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{3\,(C_6H_5\text{-}OH)}_{\text{Phenol}} = \underbrace{CH\begin{cases}C_6H_4-OH\\ C_6H_4-OH\\ C_6H_4-OH\end{cases}}_{\text{Methenyltriphenol (Leukaurin)}} + 2\,H_2O.$$

Aus der Ameisensäure wird also durch Erhitzen ihres Anilin- resp. Guanidinsalzes oder durch Erhitzen der Säure mit Phenolen und wasserentziehenden Mitteln sehr leicht der dreiwerthige Rest CH abgespalten und so erklärt es sich, weshalb Ameisensäure mit Phenolen und Chlorzink erhitzt sofort die entsprechenden Aurine bildet. Es ist übrigens möglich, ja sogar wahrscheinlich, dass ähnlich wie aus Essigsäure und Resorcin zuerst das Resacetophenon gebildet wird, welches letztere erst durch weitere Condensation in die Farbstoffe — das Resacetëin und das Acetfluorescëin — übergeht, so auch aus Ameisensäure und Resorcin zuerst das Formylketon = $C_6H_3(OH)_2COH$ entsteht, welches aber, wie man sieht, nichts anderes als Resorcylaldehyd ist. Dieser letztere Aldehyd verbindet sich dann sofort mit zwei anderen Resorcinmolekülen unter Austritt von H_2O zu Leukoresaurin. Von diesem Gesichtspunkte aus reiht sich die Synthese der Aurine aus Ameisensäure und Phenolen an die zahlreichen aus Benzaldehyd, resp. Benzotrichlorid und Phenolen oder aromatischen Aminen, namentlich von Doebner dargestellten Verbindungen an und ich bin der Ansicht, dass aus aromatischen Oxyaldehyden und Phenolen eine ganze Reihe homologer und isomerer Aurine sich darstellen lassen wird. Salicyl- oder Paroxybenzaldehyd mit Phenol oder Kresol und Chlorzink oder auch conc. SO_4H_2 erhitzt gehen in Farbstoffe über, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem Aurin resp. Kresolaurin haben. Genauere Angaben hierüber muss ich jedoch für eine spätere Mittheilung vorbehalten.

Seit der Entdeckung von Kolbe und Schmitt, sowie Persoz, dass beim Erhitzen von Phenol und Oxalsäure mit Schwefelsäure Corallin entsteht, wurden verschiedene Hypothesen über den Verlauf des Processes aufgestellt. Dale und Schorlemmer,[1]) welche zeigten, dass das Corallin ein

[1]) Ann. Chem. Pharm. 196, 79.

Gemisch verschiedener krystallisirbarer Verbindungen sei, deren Hauptbestandtheil das Aurin ist, suchten die Bildung des Letzteren aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure durch folgende Gleichung zu erklären:

$$\underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure}} + \underbrace{3C_6H_6O}_{\text{Phenol}} = \underbrace{C_{19}H_{14}O_3}_{\text{Aurin}} + \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure}} + 2H_2O.$$

Aus unserer Untersuchung geht dagegen hervor, dass vielmehr auch beim Oxalsäureprocess aus der nascirenden Ameisensäure und Phenol Aurin entsteht. Ich halte ferner für wahrscheinlich, dass bei der Aurindarstellung mittelst Oxalsäure und Schwefelsäure Nebenprodukte entstehen, homolog denen, welche Gukassiantz und Claus durch Erhitzen von Resorcin und Oxalsäure erhalten haben.

Eigenthümlich ist bei der Condensation mittelst Chlorzink das Eingreifen der Säurereste in den Benzolkern. Ich habe im Laufe dieser Untersuchungen statt Chlorzink ein anderes wasserentziehendes Mittel, nämlich Phosphoroxychlorid angewandt und gesehen, dass auch mittelst dieses Körpers Phenole mit ein- und mehrbasischen Säuren unter Wasseraustritt sich vereinigen. Der Säurerest verbindet sich aber im Allgemeinen stets mit dem hydroxylischen Sauerstoff, so dass nicht Ketone, sondern Säureäther der Phenole entstehen. Man kann auf diese Weise aus Essigsäure, Benzoësäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure u. s. w. durch Erhitzen mit den entsprechenden Phenolen und Phosphoroxychlorid mit Leichtigkeit die entsprechenden Aether darstellen, zumal die Reaction in vielen Fällen ganz quantitativ verläuft. Nur beim längeren Erhitzen, wo wahrscheinlich die entstandene Phosphorsäure mit in Reaction tritt, bilden sich Ketone, sowie durch weitere Condensation der letzteren Farbstoffe. Herr Rasiński aus Warschau hat die genauere Verfolgung dieser Reaction übernommen und wird in kurzer Zeit seine Beobachtungen hierüber veröffentlichen. Ich will mich deshalb nur auf die Beschreibung der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Phenol und Oxalsäure, wobei ich anfangs die Bildung von Aurin erwartete, beschränken.

Wird ein Theil Phenol, ein Theil trockne Oxalsäure und ein Theil Phosphoroxychlorid in einem Kolben auf 115°

erwärmt, so findet eine lebhafte Reaction statt, die Masse schäumt stark und es entweicht viel Salzsäure. Nach längerem Erhitzen, während dessen die Temperatur bis auf 135° gesteigert wird, hört das Schäumen vollständig auf, und wenn auf erneuten Zusatz von Oxychlorid das Schäumen nicht mehr eintritt, wird die Schmelze in kaltes Wasser gegossen. wodurch das neue Produkt als gelbe krystallinische Masse ausfällt. Das Rohprodukt, welches stets Spuren eines, dem Aurin ähnlichen Farbstoffes enthält, wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Fliesspapier getrocknet. Durch Umkrystallisiren der neuen Verbindung aus absolutem Alkohol erhält man sie in schönen, farblosen Prismen, welche lufttrocken im Exsiccator über Schwefelsäure nichts mehr an Gewicht verlieren. Ihre Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

0,2670 Grm. der Substanz gaben 0,6795 Grm. CO_2 und 0,1054 Grm. H_2O oder 69,40 % C und 4,34 % H.

0,2486 Grm. der Substanz gaben 0,6366 Grm. CO_2 und 0,1040 Grm. H_2O, entsprechend 69,83 % C und 4,65 % H.

Die aus diesen Zahlen berechnete Verbindung: $C_{14}H_{10}O_4$

	enthält:	Gefunden. 1.	2.
C	69,42 %	69,83 %	69,40 %
H	4,13 „	4,65 „	4,34 „

Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, woraus er durch Wasserzusatz krystallinisch abgeschieden wird, sehr wenig löslich in Aether. Im Capillarröhrchen schmilzt er bei 130°, jedoch unter theilweiser Zersetzung. Durch längeres Kochen schon mit Wasser allein, viel leichter durch Kochen mit wässerigen Mineralsäuren oder Alkalien wird er zersetzt. Um die Spaltungsprodukte näher zu charakterisiren, haben wir 2 Grm. der Substanz mit 1 Grm. Kalihydrat und 50 Ccm. Wasser eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und destillirt. In dem stark nach Phenol riechenden Destillate konnten durch die Reactionen mit Eisenchlorid und Bromwasser das Phenol und im Retortenrückstande die Oxalsäure durch essigsaures Calcium leicht nachgewiesen werden. Wird

der Körper mit conc. Salpetersäure erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, so wird er in Pikrinsäure verwandelt, welche durch die Schmelzpunktbestimmung und die Cyankaliumreaction identificirt wurde.

Durch die Zahlen der Analyse, sowie durch das ganze Verhalten ist also diese Substanz hinreichend als neutraler Phenoläther der Oxalsäure = $\begin{matrix} CO-OC_6H_5 \\ | \\ CO-OC_6H_5 \end{matrix} = C_{14}H_{10}O_4$ gekennzeichnet.

Bern, im März 1882.

Ueber die Zulässigkeit gegypster Weine;

mitgetheilt

von

M. Nencki.

Durch eine Verordnung der Regierung des Kantons Bern, betreffend die Untersuchung geistiger Getränke vom 10. September 1879, wurde bestimmt, dass die Klärung mittelst Gyps (Platriren) dem Weine nur einen Gehalt von höchstens 2 Grm. schwefelsauren Kalis per Liter zuführen dürfe. Diese Vorschrift ist vielfach von Weinhändlern und anderen Interessenten als eine zu rigorose und den Weinhandel schädigende angefochten worden. Durch Grossrathsbeschluss wurde dann die Direction des Innern des Kantons aufgefordert zur Ausarbeitung eines Entwurfes zu einem Gesetze, betreffend Lebensmittelpolizei und öffentliche Gesundheitspflege.

Da dabei auch die Revision der oben erwähnten Verordnung in Betracht kam, so hat die Direction des Innern die Herren Dr. Lichtheim, Professor der inneren Medicin, Dr. Luchsinger, Professor der Pharmakologie und mich beauftragt, folgende Fragen zu beantworten:

1) Sind Weine, welche über 2 Grm. schwefelsaures Kali per Liter enthalten, bei längerem oder kürzerem Gebrauche als der Gesundheit nachtheilig zu betrachten?

2) Ist es überhaupt angezeigt, bei Aufstellung neuer gesetzlicher Vorschriften einen Maximalgehalt an schwefelsaurem Kali per Liter Wein festzusetzen und eventuell welchen?

3) Ist die Einwirkung des Genusses platrirter Weissweine (Marsala, Palermo u. a.) auf den Organismus eine verschiedene, vielleicht intensivere, von derjenigen, welche platrirte Rothweine verursachen?

Wir veröffentlichen hiermit unseren Bericht in der Voraussetzung, dass auch für andere Fachgenossen derselbe von Interesse sein könnte.

Ueber die Zulässigkeit gegypster Weine.

Die von der Direction des Innern an uns gestellten Fragen sind in Frankreich nahezu seit 40 Jahren Gegenstand lebhafter Discussionen und einer Anzahl von Gutachten an die Behörden gewesen. Die Ansichten, ob das Gypsen der Weine irgendwie gesundheitsschädlich, resp. der Verkauf gegypster Weine von Staatswegen zu verbieten sei, sind bis auf den heutigen Tag auseinandergehend; wenn auch bei der Durchsicht der hierauf bezüglichen Literatur nicht zu verkennen ist, dass in der letzten Zeit die Meinungen eher dem Gypsen ungünstig sind.[1])

Die Weine Spaniens, Italiens und Südfrankreichs sind es, welche gegypst werden. Das Versetzen des Mostes, seltener fertigen Weines mit Gyps war in einzelnen Departements Südfrankreichs von jeher üblich und diese Praxis wurde viel allgemeiner, als im Jahre 1839 ein Herr Sévane sich als Inhaber eines Patentes einer neuen Methode der Weinbereitung ankündigte, welche nichts Anderes als Ver-

---

[1]) Vergl. namentlich hierüber: Chevalier, du plâtrage des vins, Annales d'Hygiène publique II. **10,** 79 et 299 und rapport sur les vins plâtrés (août 1862) rapporteur Bussy: Recueil des traveaux du comité consultatif d'Hygiène publique de France II. 1879.

setzen des Mostes mit Gyps war. Diese Methode sollte nach ihm folgende Vorzüge darbieten:

1) beträchtliche Vermehrung des Ernteertrages;

2) grössere Lebhaftigkeit der Weinfarbe;

3) höheren Alkoholgehalt und dadurch grössere Haltbarkeit;

4) Abscheidung der Hefe und vollkommene Klarheit des Weines, wodurch Krankheiten desselben, wie namentlich Nachgährungen verhütet werden.

Es ist namentlich dieser letzte Punkt — das rasche Klären des Weines, wodurch er früher verkäuflich wird — was dem Gypsen grosse Verbreitung verschaffte. Es sind Rothweine und zwar geringere Sorten, welche gegypst werden. Das Verfahren ist folgendes: die Trauben werden gleichmässig oder schichtenweise mit Gyps vermischt. Beim Zerstampfen der Beeren kommt der Saft mit dem Gyps in direkte Berührung. Der übliche Zusatz beträgt 1—2 Kilo Gyps für 100 Kilo Trauben. Nach Girard[1]), zur Zeit Directeur du laboratoire municipal de chimie de la ville de Paris, wird gegenwärtig diese Menge bedeutend überschritten, so dass gewisse Producenten je 100 Gewichtstheile Trauben mit 9—10 Gewichtstheilen Gyps versetzen.

Seltener wird der bereits vergohrene Wein mit Gyps geschüttelt und nach dem Absetzen der klare Wein abgezogen.

Es ist klar, dass, um die Frage zu beantworten, ob gegypster Wein gesundheitsschädlich sei oder nicht, vor Allem festgestellt werden musste, welche Veränderungen der Wein durch diese Operation erleidet. Die umfassendsten und gründlichsten Untersuchungen hierüber wurden im Jahre 1857 von einer ad hoc von dem Kriegsministerium Frankreichs bestellten Commission, bestehend aus den Herren Thizeaux, Langlois, Tripier und Poggiale[2]) ausgeführt. Indem wir hier die von dieser Commission gezogenen Schlussfolgerungen mittheilen, wollen wir noch her-

---

[1]) Annales d'Hygiène publique 1881, III. 6, 5.

[2]) Annales d'Hygiène publique II. 10, 305.

vorheben, dass sowohl die früheren, als auch die späteren Untersuchungen über diese Frage im Wesentlichen das Gleiche ergeben haben.

Die Commission gelangte zu folgenden Resultaten:

1) Gegypste Weine lassen sich von ungegypsten durch den Geschmack im Allgemeinen nicht unterscheiden.

2) Das Gypsen vermindert die Intensität der Weinfarbe.

3) Das saure, weinsaure Kali, ein für den Wein charakteristisches Salz, wird durch den Gyps zersetzt. Die Schwefelsäure des schwefelsauren Kalks bildet mit dem Kali des Weinsteins schwefelsaures Kali, das im Wein gelöst bleibt, während die Weinsäure sich zum grössten Theile als weinsaurer Kalk absetzt. Es ist so begreiflich, dass durch die mehr oder weniger vollständige Entfernung der Weinsäure und Ersatz derselben durch Schwefelsäure die Asche gegypster Weine kein kohlensaures Kali enthält, wie dies bei der Asche nicht gegypster Weine der Fall ist. In Folge des Gypsens wird in der Asche das kohlensaure durch die entsprechende Menge schwefelsauren Kalis ersetzt.

4) Auch das phosphorsaure Kali, ein ebenfalls natürliches Salz des Weines, wird durch das Gypsen zersetzt. Es entsteht schwefelsaures Kali, während die Phosphorsäure als unlösliches Kalksalz zurückbleibt.

5) Dass die Menge der Kalksalze, welche in natürlichen Weinen gering ist, durch das Gypsen mehr oder weniger erhöht wird.

6) Dass also das Gypsen tief die Natur der Weine verändert; nicht allein dadurch, dass Kalksalze in den Wein in mehr oder weniger beträchtlichen Mengen eingeführt und auch die Magnesiumsalze vermehrt werden, aber vor Allem dadurch, dass das saure, weinsaure Kali des Weines durch schwefelsaures Kali ersetzt wird.

Um die Veränderung in den Aschenbestandtheilen zu illustriren, theilen wir hier die Aschebestimmungen der nicht gegypsten und gegypsten Weine aus dem Berichte Poggiale's mit.

Es enthielten im Liter:

Vins de Montpellier.

	Nicht gegypst.	Gegypst.
Schwefelsaures Kali	0,395 Grm.	2,996 Grm.
Schwefelsaurer Kalk		0,235 "
Kohlensaures Kali	1,869 "	
Phosphorsaurer Kalk, Phosphorsaure Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd	0,525 "	0,995 "
Kieselsäure	0,035 "	0,055 "
Kalk	0,082 "	0,142 "
Magnesia	0,066 "	0,057 "
Phosphorsaures Kali	Merkliche Menge.	
Chloride	Spuren.	Merkl. Menge.
	2,972 Grm.	4,480 "

Vins des Pyrénées orientales.

	Nicht gegypst.	Gegypst.
Schwefelsaures Kali	0,367 Grm.	7,388 Grm.
Kohlensaures Kali	1,368 "	
Schwefelsaurer Kalk		0,365 "
Phosphorsaurer Kalk, Phosphorsaure Magnesia, Thonerde	0,595 "	
Kieselsäure und Eisenoxyd	0,065 "	0,085 "
Kalk	0,097 "	0,334 "
Magnesia	0,135 "	0,512 "
Chloride	Spuren.	Merkl. Spuren.
	2,622 Grm.	10,104 Grm.

Die Volumprocente an Alkohol betrugen in nicht gegypstem Weine 13 %, in gegypstem Weine 16 %.

Während diese, sowie alle anderen über das Gypsen angestellten Untersuchungen das Verschwinden des sauren, weinsauren Kalis und dafür das Auftreten des schwefelsauren Kalis constatiren, sind die Ansichten, in welcher Form das Kaliumsulfat — ob als neutrales Salz = SO_4K_2, oder als saures, SO_4HK — in den gegypsten Weinen enthalten sei, nicht übereinstimmend. So nahmen die Herren Rousse, Jannicot und Thirault an, welcher Ansicht

auch Professor Glénard in Lyon beistimmte, dass die Umsetzung der Salze beim Gypsen nach folgender Gleichung erfolge:

$(C_4H_5O_6K)_2 + SO_4Ca = C_4H_6O_6 + C_4H_4CaO_6 + SO_4K_2$ [1])

und noch vor wenigen Jahren sprach sich Gautier [2]) in ähnlichem Sinne aus. Nach dem Gutachten von Béchamp, Prax und Garcin, sowie dem von Bussy und Buignet [3]) dagegen ist das Salz als saures, schwefelsaures Kali = SO_4HK in den gegypsten Weinen enthalten. In einer im Jahre 1879 erschienenen längeren Abhandlung Pollacci's [4]) über das Gypsen des Weines und Mostes kommt er zu folgenden Schlüssen:

„Das beim Gypsen sich bildende Kaliumsulfat ist das saure und nicht das neutrale. Die Menge desselben beträgt 1 Grm. im Liter, sofern das Gypsen beim fertigen Wein vorgenommen wurde; sie kann aber auf 5—6 Grm. steigen, wenn man den Gyps mit der Traube gähren lässt. Unabhängig von dem Gehalt an Kaliumdisulfat sind die gegypsten Weine sehr reich an schwefelsaurem und weinsaurem Calcium. Zuweilen tritt eine Reduction des Gypses unter Entbindung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Aethylmercaptan in wechselnden Verhältnissen ein, je nach der angewendeten Menge Gyps und Dauer der Gährung; dieses Mercaptan bildet sich auch in geschwefelten Weinen."

Für die Beurtheilung der Gesundheitsschädlichkeit gegypster Weine ist die Kenntniss, in welcher Form das Kaliumsulfat darin enthalten sei — ob als neutrales oder saures Salz — von Wichtigkeit. Wir wollen daher diese Frage einer kurzen Betrachtung unterziehen.

Dass die obige Gleichung $(C_4H_5O_6K)_2 + SO_4Ca = C_4H_6O_6 + C_4H_4CaO_6 + SO_4K_2$, welche die Umsetzung zwischen Gyps und Weinstein der Trauben ausdrücken soll, nicht

[1]) Annales d'Hygiène II. 10, 325.

[2]) Bulletin de la societé chim. 27, 11.

[3]) Recueil des traveaux du comité consultatif d'Hygiène publique de France, 8, 345

[4]) Gazz. chim. ital. 9, 37 und Jahresber. d. Chem. 1879, S. 1139.

ganz correct sein kann, geht aus der Thatsache hervor, dass neutrales schwefelsaures Kali neben freier Weinsäure nicht existenzfähig ist, indem unter Abscheidung von Weinstein in der Lösung Kaliumdisulfat zurückbleibt. Wässerige verdünnte Lösung von SO_4K_2 mit der äquivalenten Menge Weinsäurelösung versetzt, gab beim Stehen einen krystallinischen Niederschlag, der auf ein Filter gesammelt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction im Filtrate ausgewaschen, sich als reines saures weinsaures Kalium erwies. Das bei 110° getrocknete Salz gab bei der Kaliumbestimmung 20,63% K. Die Verbindung: $C_4H_5KO_6$ enthält 20,79% K. Auch giebt Gypslösung weder mit Weinsäure, noch mit saurem, weinsaurem Kali eine Trübung, worin bekanntlich sich die Weinsäure von der Traubensäure unterscheidet. Die Lösung der letzteren Säure wird durch Gypswasser unter Abscheidung des traubensauren Kalks getrübt. Viel wahrscheinlicher ist die Annahme, dass der Gyps sich mit dem Weinstein der Trauben zu neutralem, schwefelsaurem Kali und saurem weinsaurem Kalk, gemäss der Gleichung $SO_4Ca + (C_4H_5O_6K)_2 = SO_4K_2 + (C_4H_5O_6)_2Ca$ umsetzt.

Saurer weinsaurer Kalk ist ebenfalls in Wasser schwer löslich und thatsächlich setzt sich Weinstein mit Chlorcalcium in diesem Sinne um. Kalt gesättigte Lösung von $C_4H_5KO_6$ wurde im Ueberschusse mit 10% Chlorcalciumlösung versetzt. Nach kurzer Zeit setzte sich ein Niederschlag, aus schönen, durchsichtigen Krystallen bestehend, ab, der, abfiltrirt, ausgewaschen und bei 110° getrocknet, bei der Kalkbestimmung folgende Zahlen ergab: 0,208 Grm. des Salzes gaben 0,0889 Grm. CO_3Ca = 0,03556 Grm. Ca oder 11,9%. Die Verbindung: $(C_4H_5O_6)_2Ca$ enthält 11,8% Ca. Die Umsetzung erfolgte also im Sinne folgender Gleichung:

$$(C_4H_5O_6K)_2 + CaCl_2 = (C_4H_5O_6)_2Ca + (KCl)_2.$$

Bedenkt man jedoch, dass in dem Most ausser der Phosphorsäure noch Bernsteinsäure, Aepfelsäure und flüchtige Fettsäuren vorkommen und dass ferner der zugesetzte Gyps stets wechselnde Mengen, zwischen 5—10% Kalkcarbonat enthält, so erscheint es gewagt, die durch das Gypsen

des gährenden Mostes stattfindenden chemischen Umsetzungen durch eine einfache Gleichung präcisiren zu wollen.

Die Frage, ob in dem fertigen gegypsten Weine neutrales oder saures schwefelsaures Kali enthalten ist, kann immerhin mit Sicherheit beantwortet werden und zwar auf Grund seiner Acidität.

Durch das Gypsen wird der Säuregrad der Weine nicht wesentlich verändert, eher vermindert.

Der amtliche Chemiker des Kantons Bern, Herr Dr. Schaffer, hat uns bezüglich des Säuregehaltes von ihm untersuchter gegypster Weine folgende Zahlen gefälligst mitgetheilt:

Bezeichnung des Weines.	SO_4K_2 im Liter.	Säuregrad im Liter, auf Weinsäure bezogen.	
Narbonne (1881er)	2,9	5,63	
Alicante	3,6	4,13.	
Bordeaux	2,73	7,03	
Ord. franz. Rothwein	3,0	6,98	
Montagne	3,52	5,85	Weinstein 2,45%
Roussillon	4,31	5,25	
Narbonne	3,66	3,7	
Petit Bordeaux	2,5	4,2	petiotisirt.
Ord. franz. Rothwein	2,0	6,37	coupirt.

Es ergiebt sich hieraus, dass der Säuregrad gegypster Weine mehr wie hinreichend ist, um das neutrale schwefelsaure Kali in saures überzuführen. Dass diese Umwandlung wirklich geschieht, ist oben, bezüglich der Weinsäure, nachgewiesen worden und es ist mit Sicherheit anzunnehmen, dass auch die Bernstein- und Aepfelsäure des Weines das neutrale in das saure Calciumsulfat verwandeln. Dass auch die Essigsäure in wässeriger Lösung aus neutralem saures Calciumsulfat bildet, geht aus folgenden Versuchen hervor:

10 Grm. reines neutrales, schwefelsaures Kali, in Wasser gelöst, wurden mit so viel Essigsäure versetzt, als der Theorie nach nöthig war, um das neutrale Salz in saures, schwefelsaures Kali und essigsaures Kali zu zerlegen. Die Lösung wurde bei gelinder Wärme verdunstet und der Kaligehalt von drei verschiedenen Fractionen der Krystalle bestimmt. No. I bezeichnet die zuerst erhaltenen Krystalle, die hier-

von abfiltrirte Lauge lieferte die Krystallisation No. II, und die Lauge dieser Krystalle, beinahe zum Trocknen eingedampft, die Krystallisation No. III.

Bestimmung des Kaliums.

Von No. I. 0,3831 Grm. der Substanz gaben 0,3650 Grm. K_2SO_4 oder 0,1643 Grm. K = 42,88 % K.

0,4400 Grm. der Substanz gaben 0,4190 Grm. K_2SO_4 oder 0,1881 Grm. K = 42,75 % K.

Von No. II. 0,3386 Grm. der Substanz gaben 0,3340 Grm. K_2SO_4 oder 0,1499 Grm. K = 44,27 % K.

Von No. III. 0,4130 Grm. der Substanz gaben 0,4104 Grm. K_2SO_4 oder 0,1842 Grm. K = 44,60 % K.

Es enthielten demnach Kalium:

No. I. = 42,81 % Mittel der beiden Analysen.
„ II. = 44,27 „
„ III. = 44,60 „

Das neutrale schwefelsaure Kali K_2SO_4 enthält = 44,80 %.

(Fasst man die Krystallisation No. I, welche 42,81 % K. enthält, als ein Gemenge von K_2SO_4 (enth. 44,80 K.) und $KHSO_4$ (28,89 %) auf, so müssten 100 Grm. der Mischung aus 83,2 Grm. K_2SO_4 und 16,8 Grm. $KHSO_4$ bestehen, damit das Gemenge die gefundene Procentzahl Kalium (42,81) enthält.) Es geht aus diesem Versuche hervor, dass in der wässerigen Lösung essigsaures und saures schwefelsaures Kali enthalten waren. Beim Eindampfen der Lösung wird die flüchtige Essigsäure durch die Schwefelsäure allmählich ausgetrieben, so dass die letzte Krystallisation aus reinem, neutralem Kaliumsulfat besteht.

Der dem Moste zugesetzte Gyps setzt sich nicht allein mit dem Weinstein des Saftes, sondern auch mit dem Weinstein des Fleisches und der Schaalen der Trauben, wie Chancel zeigte, um. So erklärt es sich, dass Naturwein mit etwa 3,7 Grm. gelöstem Weinstein durch das Gypsen 7,388 Grm. Kaliumsulfat = SO_4K_2 enthielt, was auf Weinstein umgerechnet 16,14 Grm. $C_4H_5KO_6$ im Liter entsprechen würde.

Aus den Versuchen Poggiale's geht also hervor, dass die Umsetzung zwischen Gyps und Weinstein eine viel voll-

ständigere ist, wenn der Gyps zum Most und nicht zum bereits fertigen Weine zugesetzt wird. Im Allgemeinen wird durch das Gypsen fertiger Weine der Gehalt an Kaliumsulfat relativ kleiner und der Gyps bleibt in solchen Weinen einfach gelöst. Die von der französischen Commission selbst gegypsten Weine, wo der Gypszusatz zu bereits fertigem Weine geschah, enthielten durchschnittlich 3,55 Grm. SO_4Ca; im Maximum 4,39 Grm., im Minimum 2,7 Grm. SO_4Ca im Liter.

Die wiederholt aufgetauchte Angabe war noch zu prüfen, ob in platrirten Weinen freie Schwefelsäure enthalten sei. Die Anwesenheit dieser Säure im freien Zustande, abgesehen von absichtlichem grossen Zusatze, war a priori nicht anzunehmen.

Veranlassung zu der Annahme freier Schwefelsäure in Weinen könnte nur die Verwechselung derselben mit der Aetherschwefelsäure $SO_4HC_2H_5$ geben. Saures schwefelsaures Kalium, mit starkem Alkohol übergossen, wird bekanntlich in neutrales Salz verwandelt, während Schwefelsäure sich in Alkohol löst. Andererseits ist es bekannt, dass Schwefelsäure und Alkohol bei längerem Stehen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt zu Aethylschwefelsäure vereinigen. Um uns über diesen Punkt Aufklärung zu verschaffen, wurden je 10 Grm. reines saures. schwefelsaures Kalium einerseits mit 90%, andererseits mit 10% Alkohol so lange ausgewaschen, bis von der mit 10% Alkohol gewaschenen Fraction nur noch etwa 1 Grm. auf dem Filter übrig blieb. Sodann wurden die Fractionen bei 110° getrocknet und darin der Gehalt an Kalium bestimmt. Das Salz SO_4HK enthielt vor dem Auswaschen 28,89% K. Nach dem Auswaschen mit 90% Alkohol 38,10% K., nach dem Auswaschen mit 10% Alkohol 43,98% K. Das neutrale, schwefelsaure Kalium enthält 44,80%.

Hieraus ergiebt sich, dass schon 10% Alkohol das saure, schwefelsaure Kalium fast vollständig in das neutrale Salz und Schwefelsäure zerlegt und die Annahme erscheint uns gerechtfertigt, dass in platrirten Weinen bei längerem Stehen derselben allmählich Aethylschwefelsäure entsteht.

Das Gypsen der Weine war schon im Alterthume be-

kannt und gegypster Wein ist also seit jeher in vielen Gegenden getrunken worden. Obgleich nun seit mehreren Jahrzehnten die Gesundheitsbehörden auf die mögliche Schädlichkeit gegypster Weine aufmerksam wurden, ist das thatsächliche Material, welches wir darüber in der Literatur auffinden konnten, sehr dürftig.

Die ersten Klagen über gegypste Weine stammen von der französischen Armee in Afrika, speciell in Oran, wo mehrere Rechtsstreitigkeiten entstanden und wo nach den Berichten der Militärsanitätsbeamten, welche hierbei als Experten functionirten, gegypste Weine die Ursache von Erkrankungen waren.[1]) Servoisier[2]), Oberapotheker des Militärspitals in Oran, berichtet über mehrere Fälle, welche die Schädlichkeit gegypster Weine darthun, er beruft sich hierbei auf das Zeugniss des Herrn Scrive, welcher, obgleich selbst von kräftiger Constitution, nicht ohne Schaden für seine Gesundheit gegypste Weine trinken konnte.

Viel sicherer sind die Angaben, welche über eine Reihe von Erkrankungen vorliegen, welche im Jahre 1856 in St. Martin d'Estreaux (Loire) beobachtet worden sind und in sicheren Zusammenhang mit dem Genuss gegypsten Weines gebracht werden konnten. Das Hospital des Ortes reichte nicht aus, um die Erkrankten zu bergen. — Der Weinhändler wurde auf Grund mehrerer Gutachten von dem Tribunal zu Roanne und dem Appellhof zu Lyon verurtheilt. Allein auch in diesem Falle ergaben die Gutachten, dass der Wein ausser Gyps auch Alaun enthielt, so dass die schädlichen Wirkungen dieses Weines nicht allein dem Gyps zugeschrieben werden konnten.

Sehen wir hiervon ab, so beschränkt das ganze von uns aufgefundene Material sich auf wenige Einzelerkrankungen, wie sie auch unter Umständen nach dem Genusse nicht gegypsten Weines beobachtet werden.

Der französische Justizminister hat einer im Jahre 1879

---

[1]) Chevalier. Des vins plâtrés. Annales d'Hygiène publique 10, 311.

[2]) Journ. d. Pharm. 1855, S. 355.

zur Beurtheilung der Frage niedergesetzten Commission das ganze, auf dieselbe bezügliche gerichtliche Material vorgelegt, und der Bericht dieser Commission betont, dass ihr nur ganz leichte Erkrankungen zur Kenntniss gebracht wurden, bei denen die Erkrankten nicht einmal die Herbeiziehung ärztlicher Hülfe für nöthig erachtet hatten.[1])

Die Krankheitserscheinungen bestanden in rasch vorübergehenden Koliken und Erbrechen. In einzelnen Fällen wiederholte sich die Erkrankung jedesmal, sobald der angeschuldigte Wein als Getränk benutzt wurde, so dass die Erkrankung als Folge des Genusses dieses Weines angesehen werden musste. Der in diesen Fällen untersuchte Wein ergab einen Gehalt an schwefelsaurem Kali von 3—5$^0/_{00}$. In einem Falle, in welchem der Zusammenhang zweifelhaft erscheinen kann, wurde sogar nur ein Gehalt von 2$^0/_{00}$ gefunden.

Wir halten es für nöthig besonders hervorzuheben, dass nach dem vorliegenden Material die acute toxische Wirkung gegypster Weine nur eine vorübergehende ist und ähnlich der, wie man sie nach übermässigem Genuss von Naturweinen beobachten kann. Nur selten gelangen solche Fälle in ärztliche Behandlung und in den allerseltensten Fällen dürfte es bis zu gerichtlicher Anzeige kommen.

Die wesentliche Veränderung, welche Naturwein durch das Gypsen erleidet, ist der Ersatz des sauren weinsauren Kalis durch das saure schwefelsaure Kali. Selbst in stark gegypsten Weinen, mit 4—6$^0/_{00}$ Kaliumsulfat ist die Menge des Kalium's noch geringer oder nur ebenso gross, als in den gebräuchlichsten Nahrungsmitteln, wie z. B. der Milch, die im Liter etwa 4 Grm. phosphorsaures Kali enthält. Die bekannte schädliche Wirkung grosser Dosen Kalisalze auf den Organismus kommt hier also ausser Betracht und es wäre nur die Wirkung der beiden schwefelsauren Kalisalze als solche in Erwägung zu ziehen.

Die Wirkung des neutralen schwefelsauren Kalis ist

---

[1]) Rapport sur les vins plâtrés par Legouest. Recueil des travaux du comité consultatif d'Hygiène publique en France 9, 340.

gut bekannt. Dasselbe ist ein bei Erwachsenen in einer Gabe von 12—15 Grm. wirkendes Abführmittel. Es ist früher in ausgedehntem Maassstabe in Frankreich als populäres Mittel zur Vertreibung der Milch bei Wöchnerinnen verwendet worden. Gerade aber hierbei sind mitunter als Folge der Anwendung und unter relativ kleinen Gaben höchst alarmirende Folgen beobachtet worden; in einem Falle erfolgte unter choleraähnlichen Erscheinungen der Tod.[1]) Es ist wahrscheinlich, dass in diesem Falle, wie es in vielen andern nachgewiesen worden, Verunreinigungen des Salzes mit giftigem Material vorgelegen haben; immerhin haben diese Erscheinungen zur Folge gehabt, dass das Salz vollkommen aus dem Arzneischatze verbannt worden ist.

Nun haben wir aber nach den oben gegebenen Auseinandersetzungen anzunehmen, dass der gegypste Wein den grössten Theil des schwefelsauren Kali's nicht als neutrales, sondern als saures Salz enthält.

Ueber die Wirkung des sauren schwefelsauren Kalis fehlen in der Medizin alle Beobachtungen. Dasselbe ist als Arzneimittel völlig ungebräuchlich. Die Kommission hat sich nicht für berechtigt gehalten zur Aufklärung dieser Frage Versuche an Menschen, die allein ein entscheidendes Resultat ergeben würden, anzustellen. Immerhin ist mit grosser Wahrscheinlichkeit vorauszusetzen, dass das saure Salz eine viel ungünstigere Materie ist, als das neutrale und dass die Bedenken, welche das Aufgeben des neutralen Kaliumsulfates veranlassten, in viel höherem Grade bei dem sauren Salze gelten müssen.

Bei der Beurtheilung der Gesundheitsschädlichkeit gegypster Weine muss nicht allein die augenblickliche toxische Wirkung berücksichtigt werden, sondern auch der lang fortgesetzte Genuss kleiner Dosen des Kaliumbisulfates.

Saures schwefelsaures Kalium verhält sich in mancher Hinsicht wie freie Schwefelsäure. Es giebt mit Methylviolett,

---

[1]) Chevallier. Annales d'Hygiène publique l. c. S. 140.

sowie mit Rhodansalzen und essigsaurem Eisenoxyd die Reaktion auf freie Mineralsäure.[1])

Wir wissen, namentlich durch die Versuche Salkowski's, sowie die späteren von Lassar, Schmiedeberg und Gaethgens[2]), dass bei Thieren durch Zufuhr von verdünnter Schwefelsäure in kleinen Dosen aus dem Blute und den Geweben Alkali entzogen wird, indem die zugeführte Schwefelsäure als neutrales Alkalisulfat zur Ausscheidung kommt. Diese fortgesetzte Alkalientziehung ist namentlich für den Organismus des Pflanzenfressers tödtlich.

Bei den Fleischfressern und wahrscheinlich auch bei den Menschen wird durch Säureeinfuhr darum keine den Lebensprozess bedrohende Alkalientziehung erzeugt, weil sich unter dem Einfluss der Säure, allerdings bis zu gewisser Grenze, mehr Ammoniak entwickelt, durch welches diese gebunden, also unschädlich gemacht wird.

Wir haben uns durch einen besonders angestellten Versuch überzeugt, dass auch das Kaliumdisulfat im Organismus des Fleischfressers alkalientziehend wirkt.

Einem Hunde wurde durch Aderlass Blut entzogen und darin der Alkaligehalt mittelst Normalsäure[3]) bestimmt.

15 Ccm. Blut erforderten bis zur neutralen Reaction

---

[1]) Der Gedanke lag nahe dieses Verhalten des Kaliumbisulfates zum directen Nachweise desselben in gegypsten Weinen zu benutzen. Ein Rothweinmuster (Narbonne) mit 4,8 ‰ Kaliumsulfat als neutrales Salz berechnet, wurde mehrere Male bis zur völligen Entfärbung durch reine, mittelst Säure gereinigte Thierkohle filtrirt. Beide Reactionen, sowohl die mit essigsaurem Eisenoxyd als auch die mit Methylviolett, fielen negativ aus. Durch directen Versuch überzeugten wir uns, dass noch eine 2 ‰ Lösung von Kaliumdisulfat diese Reaction gab. Diese 2 ‰ Lösung wurde nunmehr durch die gleiche Thierkohle filtrirt. Die angestellte Probe fiel jetzt sowohl mit essigsaurem Eisenoxyd und Rhodanammonium, sowie mit Methylviolett negativ aus. Thierkohle hält also die Säure zurück.

[2]) Vergl. hierüber: Maly's Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie, **2**, 200; **3**, 138. **4**, 107. 397; **6**, 155 u. 210; **7**, 124; **10**, 259.

[3]) Die Lösung enthielt 7,5 Grm. Weinsäure im Liter. 1 Ccm. der Normalsäure entspricht 4 Mgrm. Natriumhydroxyd.

9,5 Ccm. von der Normalsäure = 63,3 Cm. Säure für 100 Ccm. Blut.

Es wurden hierauf dem Thiere, unter Beibehaltung seiner gewöhnlichen Nahrung, aus Pferdefleisch bestehend, während 8 Tagen täglich 2—$2^1/_2$ Grm. saures schwefelsaures Kali in verdünnter Lösung durch die Schlundsonde applicirt, dabei erbrach sich der Hund häufig und seine Fresslust war vermindert. Nach acht Tagen wurde von Neuem der Grad der Alkalescenz im Blute bestimmt.

20 Ccm. Blut erforderten 9,8 Ccm. Normalsäure = 49 Ccm. Säure für 100 Ccm. Blut. Unter dem Einflusse also des sauren schwefelsauren Kali's hat die Alkalescenz des Blutes im Laufe von 8 Tagen um $22^0/_0$ abgenommen. Pflanzensaure Alkalien, auch als saure Salze eingeführt, verbrennen im Thierkörper zu kohlensauren Alkalien. Die Gefahr der Alkalientziehung wäre daher nur bei solchen hochgegypsten Weinen vorhanden, welche beim Veraschen keine alkalisch reagirende Asche mehr hinterlassen, in denen also alles Alkali an Schwefelsäure gebunden ist.

In Erwägung des oben Gesagten gelangen wir bei Beantwortung der gestellten Fragen zu folgendem Ergebniss:

1) Die Gesundheitsschädlichkeit gegypster Weine, welche auch mehr als 2 Grm. im Liter enthalten, ist bis jetzt durch zweifellose Thatsachen nicht erwiesen; andererseits steht es fest, dass bei Genuss stark gegypsten Weines einzelne Inconvenienzen beobachtet sind, und dass, wie aus den oben angeführten theoretischen Raisonnements ersichtlich ist, bei fortgesetztem Gebrauche stark gegypster Weine ein Schaden für die Gesundheit entstehen kann.

2) Aus diesen Gründen halten wir es für ungerechtfertigt, den Verkauf gegypster Weine ohne jede Beschränkung zuzulassen. Das absolute Maass der Zulässigkeit wird bei jedem Mangel an positiven Erfahrungen einigermaassen willkührlich gegriffen werden müssen; wir halten dafür, dass die in der Verordnung betreffend die Untersuchung geistiger Getränke vom 10. Herbstmonat 1879, Paragraph 23 gegebenen Vorschriften, in der Hauptsache zutreffend sind. Sie

bieten einerseits dem Publikum genügende Sicherheit gegen Erkrankungen in Folge Genusses gegypster Weine; andererseits belästigen sie die Producenten und Händler nicht mehr, als wie dies in Frankreich geschieht, also demjenigen Staate, welcher an der Zulassung gegypster Weine ein weit höheres Interesse haben muss, als der Kanton Bern.

Die Beantwortung der Frage, ob die Einwirkung gegypster Weissweine (Marsala, Palermo u. A.) auf den Organismus eine verschiedene, vielleicht intensivere von derjeniger ist, welche gegypste Rothweine verursachen, muss von uns wegen Mangels an thatsächlichem Material abgelehnt werden.

Naturweine enthalten schon als solche geringe Mengen von schwefelsauren Salzen. Nach den Analysen des Oberapothekers in Val-de-Grâce, Prof. Marty (siehe Monit. scient. 1878 S. 1059) enthalten Naturweine im Liter höchstens 0,583 Grm. Sulfate, als neutrales Kaliumsulfat = $SO_4 K_2$ berechnet (Maximum aus 38 Analysen). Die Kommission schlägt daher vor bei der Abfassung gesetzlicher Bestimmungen über die Zulässigkeit gegypster Weine, dieselben folgendermassen zu formuliren:

Die Klärung mittelst Gyps (Platriren) darf dem Weine pro Liter im Maximum nur einen Gehalt an schwefelsauren Salzen zuführen, der 2 Grammen schwefelsauren Kaliums als neutrales Salz = $SO_4 K_2$ berechnet, entspricht.

Doch ist Jedermann, der Naturwein gekauft oder bestellt hat, befugt denselben zurückzuweisen, wenn er mehr als 0,6 Grm. neutrales schwefelsaures Kali im Liter enthält.

Bern, den 20. Februar 1882.

Beiträge zur Lehre von der Antisepsis;

von

Fr. Boillat.

Die unmittelbare Veranlassung zu den in Folgendem zu beschreibenden Versuchen war eine kürzlich erschienene Abhandlung von Regierungsrath Dr. R. Koch[1]) über Desinfection. Gegenüber den in der letzten Zeit so zahlreich auftauchenden, hoch angepriesenen, dann allerdings meistens sehr rasch vom Schauplatz wieder verschwindenden antiseptischen Mitteln vertritt Koch die entgegengesetzte Ansicht, dass nämlich von allen den bis jetzt als fäulnisswidrig bekannten Materien blos Chlor, Brom, Jod, Sublimat und allenfalls noch übermangansaures Kali und Osmiumsäure den Namen eines Desinfectionsmittels verdienen.

Dieser, aus den Koch'schen Untersuchungen resultirende Widerspruch ist bei genauer Betrachtung der Sachlage allerdings nur ein scheinbarer. In der Medicin, und namentlich in der Chirurgie ist man mit dem Antisepticum schon dann zufrieden, wenn die mikroskopische Untersuchung der Wundoberfläche und des Wundsecretes keine Mikroorganismen ergiebt und die Wunde keinen üblen Geruch annimmt. Wird im Verlaufe einer länger dauernden antiseptischen Wundbehandlung bis zur vollständigen Heilung dieser Erfolg erzielt, so ist die an das Antisepticum gestellte Forderung erfüllt. Warum aber bei Anwendung des einen oder des andern Mittels die Fäulniss und das Auftreten von Mikroorganismen ausgeblieben ist, wurde nie näher untersucht, und man begnügte sich meistentheils mit der Vorstellung, dass die betreffende Substanz auf die Spaltpilze vernichtend oder wenigstens entwicklungshemmend einwirken müsse. Es ist aber schon a priori klar, dass chemisch so differente Materien, wie zum Beispiel Phenol, Chlorzink, Säuren, Sublimat, ätherische Oele u. s. w. unmöglich auf die gleiche Art und Weise auf

1) Dr. Koch, Ueber Desinfection. Separatabdruck aus den Mittheilungen des kaiserlichen Gesundheitsamtes. Band I.

das Leben und die Entwicklung der Spaltpilze zerstörend wirken können. Dazu kommt noch, dass einige dieser Mikroorganismen, wie z. B. die Milzbrandbakterien Dauersporen bilden, von welchen ebenfalls von vorn herein zu erwarten war, dass sie den antiseptischen Mitteln gegenüber sich anders verhalten, voraussichtlich viel resistenter sein müssen.[1]) Von dem Augenblicke aber, wo nach den Gründen geforscht wird, wesshalb und wie diese oder jene Substanz schädlich für die Entwicklung und das Leben der Spaltpilze und ihrer Sporen ist, muss nothwendig eine Sichtung und Classification der Desinfectionsmittel eintreten. Indem nun Koch das Verhalten der verschiedenen Antiseptica gegen ganz bestimmte Spezies — Monas prodigiosa und Bacillus anthracis — und zwar in der Weise prüfte, dass er die erwähnten Mikroorganismen zuerst längere oder kürzere Zeit in dem betreffenden antiseptischen Medium verweilen liess, sodann sie in eine günstige Nährlösung brachte und das Eintreten, respective Ausbleiben ihrer Entwicklung und Vermehrung als Kriterium ihrer Lebensfähigkeit ansah, musste er nothwendig in Bezug auf viele, als antiseptisch geltende Substanzen zu anderer Ansicht gelangen.

---

[1]) Die Dauersporen der Spaltpilze sind in gewissem Sinne mit den Samen der Pflanzen und den Eiern der Thiere vergleichbar. Aehnlich wie diese können sie lange Zeit ohne jede Veränderung und ohne ihre Lebensfähigkeit einzubüssen, verbleiben, und erst unter geeigneten Bedingungen, wie günstiger Nährboden, Temperatur u. s. w. kommen sie zum Wachsthum und zur Entwicklung. Dass die Eier gewisser Nematoden gegenüber Säuren und antiseptischen Mitteln sehr beständig sind, wird schon von Leuckart wiederholt erwähnt. Nach Mayzel entwickelten sich aus Eiern von Ascaris mystax, die längere Zeit in 2—3proc. Essigsäure gelegen hatten, und nachher in Glycerin aufgehoben wurden, bewegliche Embryonen. Dessgleichen wurden Eier von Oxyuris Diesingii und Oxyuris blattae, welche in Müller'scher Flüssigkeit (2%iges Kali bichromicum) aufbewahrt wurden, nicht zerstört. Aehnlich wie die Eihäute der Würmer müssen auch die Zellmembranschichten der Dauersporen für Flüssigkeiten sehr schwer durchdringlich sein (vgl. hierüber: Leuckart, die menschlichen Parasiten, S. 86, 212, 275, u. Mayzel: Pamiętnik Towarzystwa lekarskiego. Rok 1882, S. 164).

Beim Durchlesen der Arbeit Koch's kommt man jedoch bald zu der Ansicht, dass auch sein Verfahren in Beurtheilung des Werthes eines Antisepticum ein einseitiges ist. Wenn z. B. die Milzbrandsporen, in einprocentiger, wässeriger Phenollösung oder in 5 % Chlorzinklösung viele Tage aufbewahrt, ihre Entwicklungsfähigkeit nicht verloren haben, so sind sie in dieser Zeit darin auch nicht zu Fäden ausgewachsen und die entwicklungshemmende Wirkung ist gerade für die praktische Medicin von wesentlichster Bedeutung; denn es ist klar, dass Substanzen wie Chlor, Brom, Säuren u. s. w., welche die Spaltpilze, respective ihre Dauersporen rasch und sicher tödten, in den gleichen, ja sogar in den meisten Fällen noch in viel schwächerer Concentration auf die Gewebe des thierischen Organismus angewendet, denselben zerstören müssten. Die Anwendung solcher Substanzen ist daher schon a priori bei der Wundbehandlung unzulässig. So lange ein specifisches Gift für die Spaltpilze, das sich aber gegen den menschlichen Organismus indifferent verhält, nicht gefunden ist, wird die antiseptische Wundbehandlung sich nur an solche Mittel zu halten haben, welche gegen die thierischen Gewebe mehr oder weniger different, sicher für das Leben der Spaltpilze schädlich, d. h. blos entwicklungshemmend sind. Die Anwendung von zerstörenden Desinfectionsmitteln, wie Alkalilaugen, Säuren u. s. w. wird daher immer und auch da noch mit Beschränkungen Platz finden, wo es sich um Desinfection lebloser Gegenstände handelt. So erklärt es sich auch, warum z. B. Chlorzink, trotzdem es sogar in 5 % Lösung die Milzbrandsporen nicht zerstört, dennoch ein gutes Antisepticum ist. Koch spricht allerdings dem Chlorzink auch jede entwicklungshemmende Wirkung ab, aber wie wir weiter unten sehen werden, mit Unrecht.

Die meisten antiseptischen Mittel zeichnen sich dadurch aus, dass sie gelöstes Eiweiss coaguliren, indem sie, wie diess namentlich bei den Salzen der schweren Metalle der Fall ist, mit dem Eiweiss in Wasser unlösliche, beständige Verbindungen eingehen. Versetzt man Serum oder Eiereiweiss mit einer verdünnten Lösung von Zinkvitriol oder Chlor-

zink, so entsteht das in Wasser unlösliche Lieberkühn'sche Zinkalbuminat von der Zusammensetzung $C_{72} H_{112} N_{18} S O_{22} + ZnO_2 H_2$, das 4,74 Procent Zink enthält.[1]) Ein ähnlicher Vorgang findet jedenfalls statt, wenn mit der Lösung eines Metallsalzes die Wunde übergossen oder mit damit getränktem Verbandzeug verbunden wird. Dass Chlorzink, Sublimat, Eisenchlorid u. s. w. auf der Wundoberfläche nicht unverändert als solche verbleiben, sondern mit dem Eiweiss der Gewebe Verbindungen eingehen, kann keinem Zweifel unterliegen. Um daher zu entscheiden, in wiefern diese Metallsalze auf Wunden, oder mit Eiweisslösungen zusammengebracht, antiseptisch wirken, ist die nächstliegende Aufgabe, das Verhalten der Mikroorganismen auf solchen Eiweissmetallniederschlägen zu untersuchen. Da meines Wissens solche Versuche bis jetzt nicht ausgeführt wurden, so habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Nencki im Interesse einer rationellen Desinfectionslehre dieselben unternommen, und will in Folgendem die erhaltenen Resultate mittheilen.

Es wurden einerseits Blutserum, anderseits mit dem doppelten bis vierfachen Wasser verdünntes Eiereiweiss mit Phenol- Chlorzink- Kupfervitriol- und Sublimatlösungen im Ueberschuss versetzt, die entstandenen Niederschläge sodann auf den Filtern so lange ausgewaschen, bis in dem Waschwasser das betreffende Fällungsmittel nicht mehr nachweisbar war. Von diesem feuchten Phenolniederschlag, so wie von dem Kupfer- Zink- und Quecksilberalbuminat wurden Quantitäten von 2—3 Gramm mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und sodann in Uhrgläsern mit einer Glocke lose zugedeckt bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Daneben standen noch zwei andere Uhrgläser, von denen das eine frisches Blutserum, das andere Koch'sche Nährgelatine enthielt. Diese beiden letztern sollten als Controlpräparate dienen. Das Ergebniss dieses Versuches ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) Fehlings Handwörterbuch der Chemie II. 1146.

Albuminate	Zeit, nach welcher die ersten Spaltpilze sichtbar wurden. (In Tagen)	Zeit, nach welcher ausgesprochene Fäulniss und übler Geruch bemerkbar wurden.	Bemerkungen
1) Serum . . .	1	2	
2) Nährgelatine .	1	4	Am 4. Tag traten Schimmelpilze auf, die rasch wuchsen und am 10. T. dass ganze Präparat bedeckten.
3) Phenolalbumin. (Serum)	2	6	
4) Phenolalbumin. (Eiweiss)	2	6	
5) Kupferalbumin.	28	40	Am 46. Tag wurde das Präparat, das bis dahin eine hellblaue Farbe hatte, etwas missfarbig und theilte dem vorher farblosen Wasser die bläuliche Färbung mit. Am 31. Tag trat auch Schimmel auf, der am 54. Tag einen grossen Theil des Präparats bedeckte.
6) Zinkalbuminat (Serum)	31	46	Nach 54 Tagen ist das Präparat etwas dunkler geworden und besitzt auch einen ziemlich starken, fauligen Geruch.
7) Zinkalbuminat (Eiweiss)	31	46	ditto.
8) Quecksilberalbum. (Serum)	42	60	Kein Schimmel.
9) Quecksilberalbum. (Eiweiss)	45	60	ditto.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde auf ebenso hergestellte Metallalbuminate (aus Serum) ein grüner Coccus ausgesäet, den man auf einem Caffeeaufguss entdeckt hatte. Derselbe bestand aus Coccen von durchschnittlich 1,0 Mikromillimeter Durchmesser, theils isolirt, zum grösseren Theil zu Zoogloeamassen vereinigt.

Albuminate	Zeit, nach welcher makroscopisch eine deutliche Vermehrung des ausgesäeten Pilzes eintrat. (In Tagen)	Bemerkungen
1) Nährgelatine	2	
2) Kupferalbumin.	kein Wachsth.	Auch nach Ablauf von 4 Wochen liess sich auf den drei Metallalbuminaten weder makroscopisch noch mikroscopisch eine Vergrösserung der Impfstellen nachweisen.
3) Zinkalbuminat	„	
4) Quecksilberalb.	„	

In einer dritten Versuchsreihe wurden frische Milzbrandsporen, an Seidenfäden nach dem Vorgange Kochs eingetrocknet, auf die Metallalbuminate gebracht.

Albuminate	Zeit, während welcher die Milzbrandsporen zu Fäden auswuchsen (In Tagen).	Bemerkungen
1) Nährgelatine	1	
2) Kupferalbumin.	kein Wachsth.	Auch nach Verlauf von 4 Wochen liess sich auf den drei Metallalbuminaten absolut kein Auswachsen der Sporen zu Fäden nachweisen.
3) Zinkalbuminat	"	
4) Quecksilberalb.	"	

Der gleiche Versuch wurde auch mit frischen Milzbrandbacillen gemacht. Diese wuchsen auf der Nährgelatine rasch zu Fäden aus, die nach 3—4 Tagen Sporen enthielten. Auf den Metallalbuminaten hingegen liess sich absolut kein Wachsthum nachweisen.

Aus diesen drei Versuchsreihen ergiebt sich folgendes:

1) Auf den Controlpräparaten der ersten Versuchsreihe stellten sich schon nach 24 Stunden Spaltpilze ein und nach 2—4 Tagen hatte man ausgesprochene Fäulniss. Dessgleichen hatten sich in der zweiten Versuchsserie die ausgesäeten grünen Micrococcen auf der Nährgelatine schon nach 2 Tagen sichtlich vermehrt, und ebenso sind in der dritten Versuchsreihe auf dem Controlpräparat die Sporen zu Fäden ausgewachsen.

2) Das durch Phenol gefällte und ausgewaschene Eiweiss ist in den ersten Versuchsserien schon nach zweimal 24 Stunden in Fäulniss übergegangen. Dieses, angesichts der Beständigkeit der Metallalbuminate auffällige Resultat erklärt sich auf sehr einfache Weise. Das durch Carbolsäure erzeugte Eiweisscoagulum ist, völlig ausgewaschen, ganz geruchlos, und als man eine grössere Quantität des Coagulums mit verdünnter Schwefelsäure in einer Retorte zum Sieden erhitzte, erwiess sich das Destillat, mit Brom geprüft, als vollkommen frei von Phenol. Es lässt sich demnach aus dem Eiweissphenolniederschlage das Phenol vollständig auswaschen und so ist es erklärlich, wesshalb das Phenoleiweiss, ähnlich wie die Controlpräparate, in Fäulniss überging.

3) Das Kupfer-, Zink- und Quecksilberalbuminat haben sich entschieden als kein günstiges Nährmaterial für die Spaltpilze erwiesen, wenn auch nicht durchaus und in relativ

verschiedenen Graden. Wahrscheinlich würden sie unbegrenzt lange Zeit der Fäulniss widerstehen, wenn sie nicht dem Luftsauerstoff und dem Wasser ausgesetzt wären, durch deren Einwirkung sie allem Anscheine nach allmählich zersetzt werden.

Interessant ist die Thatsache, dass die relative antiseptische Wirkung der unorganischen Metallsalze sich auch in ihren Eiweissverbindungen wiederspiegelt. Das Quecksilberchlorid ist relativ das stärkste antiseptische Agens und ebenso hat auch das Quecksilberalbuminat am längsten der Fäulniss Widerstand geleistet.

Meine Versuche erklären den Widerspruch, welcher besteht zwischen den Angaben derjenigen Autoren, die im Chlorzink ein schätzbares Antisepticum finden und den Versuchen Koch's, auf Grund welcher es ihm räthselhaft erscheint, wie das Chlorzink eigentlich in den Ruf eines Desinficiens gekommen ist. Die Metallsalze, in eiweisshaltige Nährlösungen oder auf Wunden gebracht, erzeugen sofort Metallalbuminate, welche Materien an und für sich keine Gifte für die Spaltpilze, dafür aber auch gar kein geeignetes Nährmaterial für dieselben sind und es lässt sich wohl denken, dass wenn z. B. hinreichend Chlorzink auf die Wundoberfläche oder in die Nährlösung gebracht wird, um alles Eiweiss in die Form des Zinkalbuminats überzuführen, dasselbe für längere Zeit der Zersetzung durch Spaltpilze widerstehen wird. So hat z. B. Amüat[1]) in seinen Versuchen erst dann, als er 30 Gramm Pancreas mit 300 Gramm einer 1% Chlorzinklösung versetzte, das Ausbleiben der Fäulniss gesehen. Jedenfalls sind die zugesetzten 3 Gramm Chlorzink hinreichend gewesen, um das in 30 Gramm der frischen Drüse enthaltene Eiweiss in Zinkalbuminat zu verwandeln. Um die entwickelungshemmende Wirkung des Chlorzinks zu prüfen, hat Koch folgenden Versuch angestellt:

„Zu 10 cc. Blutserum wurde so viel von einer Chlorzinklösung zugesetzt, dass die Gesammtflüssigkeit einen Gehalt von 1‰ Chlorzink besass; ein zweites Quantum Blutserum

---

[1]) Deutsche Zeitschr. f. Chirurgie, Jahrg. 1881.

wurde auf $5^0/_{00}$ Chlorzinkgehalt gebracht. Alsdann wurden Seidenfäden mit Milzbrandsporen hineingelegt und mit Hülfe des Mikroskopes die etwa eintretende Entwickelung der Sporen beobachtet. Schon nach 24 Stunden waren in beiden Gefässen die Sporen zu langen Fäden ausgewachsen, und ihre Vegetation stand nicht im Mindesten hinter derjenigen des Controlversuches zurück."

Es ist hier nicht gesagt, ob die Menge des zugesetzten Chlorzinks hinreichend war, um alles Eiweiss auszufällen und noch überflüssiges Chlorzink in Lösung zu behalten. War aber, wie es den Anschein hat, die zugesetzte Chlorzinkmenge nur so gross, um alles im Serum enthaltene Eiweiss zu fällen, so hat der Versuch eigentlich keinen Sinn. Das zugesetzte Chlorzink ist in Salzsäure und Zinkalbuminat zerlegt worden und es ist sehr wohl denkbar, dass die eingelegten Sporen zu Fäden auswuchsen, indem sie in dem nicht gefällten Eiweiss, oder in den übrigen Bestandtheilen des Serums hinreichend Nahrung zu ihrer Entwickelung fanden.

Ebenso konnte man von vornherein erwarten, dass das Sublimat, welches nach den Untersuchungen von Bucholtz[1]) alle andern Antiseptica weit übertrifft, mit Eiweisslösungen zusammengebracht, zu Quecksilberalbuminat sich umsetzt und daher nicht mehr die gleichen antiseptischen Wirkungen, wie das Quecksilberchlorid, in den Geweben ausüben kann. Koch injicirte einem Meerschweinchen 1 Gramm einer $1^0/_{00}$ Sublimatlösung und impfte es am gleichen Tag mit Milzbrandbacillen. Tags darauf war die Impfstelle geröthet und etwas geschwollen. Das Meerschweinchen erhielt nun und zwar am Morgen dieses Tages 2 Gramm der gleichen Sublimatlösung. Diese Menge würde nach dem Berechnungen Koch's ausreichen, um in einer dem gesammten Körper des Versuchthieres an Gewicht gleichen Nährlösung das Wachsthum der Bacillen ganz unmöglich zu machen. Trotz dem starb das Thier in der folgenden Nacht an Milzbrand. Die Erklärung hiefür ist sehr einfach. Die injicirten drei Milligramm Sublimat reichten eben hin, um nur den geringsten Theil des ge-

---

[1]) Archiv für experiment. Pathol. u. Pharmakol. Bd. 4, S. 63.

lösten Eiweisses des Versuchsthieres in Quecksilberalbuminat zu verwandeln. Da nun Quecksilberalbuminat sowohl in überschüssigem Eiweiss, als auch in Kochsalzlösungen leicht löslich, und anderseits, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, kein direktes Gift für Spaltpilze ist, so konnte die injicirte Sublimatlösung auch nicht den geringsten Einfluss auf die eingeimpften Milzbrandbacillen ausüben.

Ich habe im Verlaufe dieser Untersuchungen auch ein anderes antiseptisches Mittel, das allerdings ebenso rasch, wie es auf den verschiedenen chirurgischen Kliniken zur Anwendung kam, oder noch rascher wieder verlassen wurde, nämlich das Jodoform und im Anschluss daran ihm chemisch verwandte Verbindungen auf ihre antiseptischen Wirkungen geprüft. Da namentlich das Pancreas uud die Leber der Thiere schon intra vitam grosse Mengen von Spaltpilzkeimen enthalten und anderseits die in der Bauchspeicheldrüse enthaltenen löslichen Fermente die Fäulniss befördern, so habe ich als das sicherste Kriterium für die entwicklungshemmende Wirkung der zu prüfenden Substanzen das Ochsenpancreas benutzt. Zu 100 Grm. Wasser wurden 20 Grm. Pancreas und 2 Grm. Jodoform zugesetzt, alles tüchtig umgeschüttelt und dann bei der Temperatur von 35°—38° stehen gelassen. Das Ganze roch sehr intensiv nach Jodoform. Nach Verlauf von 24 Stunden aber faulte das Pancreas gerade so stark, als ob es in reinem Wasser gelegen hätte. Nun wurde der Versuch mit folgender Modification wiederholt. 10 Gramm ganz frisches, klein gehacktes Pancreas wurden mit 2 Grm. Jodoform auf das innigste gemengt und nur mit so viel Wasser übergossen, als nöthig war, um das Pancreas ganz zu bedecken und vor dem Austrocknen zu schützen. Die Temperatur betrug wieder 35—38°. Nach Verlauf von 24 Stunden faulte auch dieses Präparat gerade so stark, wie das erste. Da nach der Ansicht der meisten Experimentatoren Jodoform, auf Wunden applicirt, nur deshalb antiseptisch wirkt, weil es sich allmählig unter Freiwerden von Jod zersetzt und dieses letztere die eigentlich wirksame Substanz sei, so versuchte ich, das Jodoform durch das vor einigen Jahren von Gustavson dargestellte Kohlenstoff-

tetrajodid CJ_4 zu ersetzen. Die Reindarstellung desselben in grösserem Massstabe war jedoch zu umständlich. Dagegen habe ich die drei Chlorkohlenstoffe, nämlich das Kohlenstoffdichlorid (C_2Cl_4), Kohlenstoffhexachlorid (C_2Cl_6) und Kohlenstofftetrachlorid (CCl_4) auf ihre fäulnisshemmenden Wirkungen untersucht. Nebenbei wurden noch Versuche mit den zwei Bromtoluolen, dem festen und dem flüssigen, mit Pyrogalloldimethyläther und Parakresol ausgeführt. Das Ergebniss, das in nachfolgender Tabelle zusammengestellt ist, zeigt, dass nur Kresol und zwar in gleichen Mengen wie das Phenol entwicklungshemmend auf die Spaltpilzkeime einwirkt. Die übrigen Substanzen, welche im Verhältniss von 1 : 100 Wasser angewendet wurden, waren ohne jeglichen Einfluss auf die Fäulniss. In diesen Versuchen wurden je 20 Gramm Pancreas mit 100 Gramm Wasser übergossen und unter Zusatz der betreffenden Substanz bei 35—38° digerirt.

Name der Substanzen	Procentgehalt der Lösung	Zeit nach welcher Fäulniss eintrat. (In Tagen)	Bemerkungen
Kohlenstoffdichlorid C_2Cl_4	1	1	
Kohlenstoffhexachlor. C_2Cl_6	1	1	
Kohlenstofftetrachlorid CCl_4	1	1	
Bromtoluol (fest) . . .	1	1	
Bromtoluol (flüssig) . .	1	1	
Pyrogalloldimethyläther .	1	1	
Parakresol	0,05	1	
"	0,1	1	
"	0,2	1	
"	0,3	1	
"	0,4	1	Es entwickeln sich sehr wenig Stäbchen, schwach fauliger Geruch.
"	0,5	keine Fäuln.	Auch nach 8 Tagen ist hier noch nicht die geringste Spur von Fäulniss eingetreten. Dafür haben sich, sowie in den beiden folgenden Präparaten, massenhaft Tyrosinkrystalle gebildet als sprechender Beweis dafür, dass die Einwirkung der löslichen Fermente auf das Pancreas nicht aufgehoben wurde.
"	1,0	"	
"	2,0	"	

Laboratorium des Prof. Nencki in Bern.

Chemische Analyse des Oberbrunnens zu Salzbrunn in Schlesien;

von

R. Fresenius.

Von den Mineralquellen zu Salzbrunn, über deren Lage, geologische und klimatische Verhältnisse das 1878 erschienene Schriftchen des Königl. Geh. Sanitätsrathes Dr. Scholz[1]) in ausgiebiger Weise belehrt, ist der im Besitze des Fürsten von Pless befindliche Oberbrunnen, eine seit Jahrhunderten benutzte Mineralquelle, namentlich zu Trinkkuren am meisten in Gebrauch.

Auf Ersuchen der Fürst von Pless'schen Brunnen-Inspection habe ich eine neue, ganz umfassende Untersuchung des Oberbrunnens vorgenommen, deren Resultate im Folgenden niedergelegt sind.

A. Physikalische Verhältnisse.

Der Oberbrunnen, den ich am 13. Juni 1881 besuchte liegt in der Mitte des die Trinkhalle abschliessenden Brunnenhauses. Derselbe hat eine runde Granitfassung von 95 Cm. Durchmesser, welche auf der Grauwacke, aus deren Spalten die Quelle zu Tage tritt, aufsitzt. Die Gesammttiefe des Brunnenschachtes beträgt 10 preuss. Fuss (3,14 M.), die Entfernung vom Boden bis zum seitlichen Ablauf 5 Fuss (1,57 M.).

Der Wasserspiegel in dem Brunnenschachte erscheint im Ganzen ruhig, dann und wann steigen Kohlensäureblasen darin auf. Wenn der Brunnenschacht leer geschöpft wird, füllt er sich in 6 Stunden wieder bis zum Ablauf. Messungen der Wassermenge am Ablauf liessen sich, da man an denselben ohne Aufgrabungen nicht gelangen kann, bei meiner Anwesenheit in Salzbrunn nicht vornehmen.

---

[1]) Ober-Salzbrunn (Salzbrunn), Separat-Abdruck aus der Novelle über die zu dem Verbande des schlesischen Bädertages gehörenden Bäder von Dr. Scholz, Königl. Geh. Sanitätsrath, Glatz bei L. Schirmer, 1878.

Das Wasser erscheint sowohl im Brunnenschachte als in Flaschen vollkommen farblos und klar. Füllt man es in trockne Gläser, so setzen sich an den Wandungen sehr viele Gasperlen an. Beim Schütteln in halbgefüllter Flasche entbindet sich viel Kohlensäure. Einen Geruch hat das Wasser nicht; auch beim Ausschütteln giebt sich ein solcher nicht zu erkennen.

Der Geschmack des Wassers ist erfrischend, mässig prickelnd, angenehm kohlensäuerlich, weich, schwach eisenartig. — Beim Aufbewahren in Flaschen hält sich das Wasser gut. Am 22. April vor. J. gefülltes Wasser ist heute, am 6. Januar 1882, noch vollkommen geruchlos und hat denselben angenehm erfrischenden Geschmack, wie eben der Quelle entnommenes. Der einzige Unterschied ist der, dass sich in den Flaschen der geringe Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul durch die Einwirkung der mit in die Flaschen gelangenden und im wasserleeren Theil der Flaschen enthaltenen atmosphärischen Luft allmählich oxydirt, weshalb das längere Zeit aufbewahrte Wasser nicht mehr schwach eisenartig schmeckt, und sich auf dem Boden der Flaschen ein geringer Absatz von aus Eisenoxydverbindungen bestehenden Flöckchen erkennen lässt.

Die Temperatur des Wassers betrug am 13. Juni 1881, bei 14° Luftwärme, 8,5°.

Das spec. Gewicht des Oberbrunnenwassers ergab sich, bei 22,5° nach der von mir angegebenen[1]), bei an Kohlensäure reichen Wassern allein zuverlässige Resultate liefernden Methode bestimmt, zu 1,00367.

B. Chemische Verhältnisse.

Dass sich unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffs aus dem Wasser des Oberbrunnens durch Oxydation des im Wasser an Kohlensäure gebundenen Eisenoxyduls allmählich Eisenoxydverbindungen in geringer Menge abscheiden, wurde oben bereits erwähnt. Eine Folge dieser Einwirkung ist auch die Abscheidung geringer Ockermengen in dem Ablaufrohre der Quelle.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 178.

Zu Reagentien verhält sich das der Quelle frisch entnommene Wasser also:

Blaues Lackmuspapier röthet sich im Wasser schwach, beim Liegen an der Luft nimmt es seine blaue Farbe wieder an.

Curcumapapier, im Wasser unverändert bleibend, färbt sich beim Trocknen der eingetaucht gewesenen Streifen braun.

Salzsäure bewirkt sehr deutliche Kohlensäure-Entwickelung.

Chlorbarium bewirkt in dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser sofort einen ziemlich reichlichen, weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Ammon lässt das Wasser anfangs klar; bald aber tritt weissliches Opalisiren ein.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser sogleich einen ziemlich starken Niederschlag von Chlorsilber.

Oxalsaures Ammon bewirkt sogleich einen ziemlich starken Niederschlag.

Gerbsäure bewirkt im Wasser anfangs keine Färbung, bald aber wird die Flüssigkeit rothviolett.

Gallussäure lässt das Wasser anfangs unverändert; allmählich tritt blauviolette Färbung ein.

Die qualitative Analyse liess folgende Bestandtheile erkennen.

Basen:	Säuren u. Halogene:
Natron	Kohlensäure
Kali	Schwefelsäure
Lithion	Phosphorsäure
Ammon	Salpetersäure
Kalk	Kieselsäure
Strontian	(Borsäure)
(Baryt)	Chlor
Magnesia	Brom
(Thonerde)	Jod
Eisenoxydul	
Manganoxydul	

Die eingeklammerten Bestandtheile konnten, weil in zu geringer Menge vorhanden, nicht quantitativ bestimmt werden.

Das zur quantitativen Analyse verwendete Wasser entnahm ich am 13. Juni 1881 selbst der Quelle. Dasselbe wurde in mit Glasstopfen versehenen Flaschen in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt. Alles zur Analyse benutzte Wasser war vollkommen klar und ganz frei von Ockerflöckchen. Die Bestimmung der Kohlensäure wurde an der Quelle selbst vorbereitet.

Die Methode der Analyse war die, welche ich in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 209 bis 223 beschrieben habe. Alle irgend wesentlichen Bestimmungen wurden doppelt ausgeführt.

In dem in C. W. Kreidel's Verlag 1882 erschienenen Schriftchen „Chemische Analyse des Oberbrunnens zu Salzbrunn in Schlesien" habe ich die Originalzahlen, die Berechnung und Controle der Analyse der Zusammenstellung der Resultate vorangeschickt; hier beschränke ich mich auf die Mittheilung der letzteren.

Bestandtheile des Oberbrunnens zu Salzbrunn.

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile in 1000 Grm. Wasser:

Bestandtheil	
Kohlensaures Natron	1,521213
„ Lithion	0,008180
„ Ammon	0,000458
Schwefelsaures Natron	0,459389
„ Kali	0,052829
Salpetersaures Natron	0,006000
Phosphorsaures Natron	0,000064
Chlornatrium	0,176658
Bromnatrium	0,000782
Jodnatrium	0,000005
Kohlensaurer Kalk	0,304345
„ Strontian	0,003405
Kohlensaure Magnesia	0,311065
	2,844393

Transport . .	2,844398
Kohlensaures Eisenoxydul	0,004187
„ Manganoxydul	0,000619
Kieselsäure	0,030750
Summe .	2,879899
Kohlensäure, halbgebundene	0,935715
„ völlig freie	1,876571
Summe aller Bestandtheile .	5,692185

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Borsäure (an Natron gebunden) Spur,
Baryt (an Kohlensäure gebunden) geringe Spur,
Thonerdeverbindungen, Spuren.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile in 1000 Grm. Wasser:

Doppelt kohlensaures Natron . . .	2,152184
„ „ Lithion . . .	0,013041
„ „ Ammon . . .	0,000668
Schwefelsaures Natron	0,459389
„ Kali	0,052829
Salpetersaures Natron	0,006000
Phosphorsaures Natron	0,000064
Chlornatrium	0,176658
Bromnatrium	0,000782
Jodnatrium	0,000005
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,438257
„ „ Strontian . . .	0,004421
„ kohlensaure Magnesia . . .	0,474004
„ kohlensaures Eisenoxydul . .	0,005706
„ „ Manganoxydul .	0,000856
Kieselsäure	0,030750
Summe .	3,815614
Kohlensäure, völlig freie	1,876571
Summe aller Bestandtheile .	5,692185

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
(Vergleiche Zusammenstellung a.)

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur 8,5° und Normalbarometerstand:

a) Die wirklich freie Kohlensäure:

In 1000 Ccm. Wasser . . . . . 985,11 Ccm.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:

In 1000 Ccm. Wasser . . . . . 1476,32 „

C. Vergleichung der Resultate der neuen Analyse des Oberbrunnens mit den 1866 von Dr. W. Valentiner erhaltenen.

Von den früheren Analysen des Oberbrunnens zu Salzbrunn eignet sich zum Vergleiche mit der neuen Analyse und zur Entscheidung der wichtigen Frage, ob die Zusammensetzung des Oberbrunnenwassers eine constante ist, vorzugsweise die 1866 von Dr. Valentiner im Laboratorium des Herrn Prof. Städeler in Zürich mit grosser Sorgfalt ausgeführte.[1]) Die Resultate derselben sind zum Vergleiche mit den jetzt von mir erhaltenen namentlich auch aus dem Grunde besonders geeignet, weil Valentiner bei Bestimmung der Bestandtheile hauptsächlich der von mir gegebenen Anleitung zur Untersuchung der Mineralwasser folgte, und weil die Resultate der Analyse im Wesentlichen ganz in derselben Art berechnet und dargelegt sind, welche ich oben gewählt habe. Der Umstand, dass Dr. Valentiner in Flaschen versendetes, ich dagegen der Quelle frisch entnommenes Wasser zur Untersuchung benutzte, sowie der weitere, dass ich zur Bestimmung der in kleinster Menge vorhandenen Bestandtheile noch viel grössere Wassermengen verwandte als Valentiner, konnte auf die Resultate nicht ohne einen gewissen Einfluss bleiben, weil in dem der Quelle frisch entnommenen Wasser natürlich mehr kohlensaures Eisenoxydul und mehr freie Kohlensäure enthalten sein musste, als in dem in Flaschen versandten, und die verwendeten grösseren Wassermengen die Auffindung und Bestimmung

---

[1]) Chemische Untersuchung der Quellen Oberbrunnen und Mühlbrunnen zu Ober-Salzbrunn in Schlesien von Dr. W. Valentiner, Brunnenarzt daselbst und Docent an der Universität Berlin. (Separatabdruck aus Bd. IX der Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich. — Zürich, Druck von Zürcher & Furrer 1866.

einiger in sehr geringer Menge vorhandenen Bestandtheile gestattete, welche bei Verarbeitung geringerer Wasserquantitäten nicht nachgewiesen und bestimmt werden konnten.

Ich stelle nun die von Valentiner quantitativ bestimmten Bestandtheile mit den von mir dafür gefundenen Zahlen zur Erleichterung der Vergleichung zusammen.

	Nach Valentiner 1866.	Nach Fresenius 1881.
Kohlensaures Natron . . .	1,5294	1,521218
„ Lithion . . .	0,0075	0,008180
Schwefelsaures Natron . . .	0,4773	0,459389
„ Kali	0,0268	0,052829
Chlornatrium	0,1719	0,176658
Kohlensaurer Kalk	0,2951	0,304345
„ Strontian . . .	0,0038	0,003405
Kohlensaure Magnesia . . .	0,2902	0,311065
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,00022 [1])	0,004137
Thonerde mit Phosphorsäure .	0,0005	siehe oben
Kieselsäure	0,0255	0,030750
	2,82772	2,879899
Kohlensäure, halbgebundene .	0,9220	0,935715
„ völlig freie . .	1,2430	1,376571

Unter Berücksichtigung des oben Gesagten ergiebt sich somit eine grosse Uebereinstimmnng der Zahlen mit einziger Ausnahme des schwefelsauren Kalis, welches Valentiner erheblich niedriger fand, als es meine Untersuchung ergab. Es kann somit mit Zuversicht ausgesprochen werden, dass sich das Wasser des Oberbrunnens seit 15 Jahren in seinem Gehalte an gelösten Bestandtheilen überhaupt, wie im Hinblick auf das gegenseitige Verhältniss der einzelnen, so gut wie nicht verändert hat.

D. Charakter des Oberbrunnens und Vergleichung seines Wassers mit dem anderer ähnlicher Quellen.

Der Oberbrunnen zu Salzbrunn ist ein alkalischer Säuerling von ganz eigenthümlichem Charakter. Er zeichnet sich

---

[1]) Diese Zahl bezieht sich nur auf das im versandten Wasser nach längerer Zeit noch in Lösung befindliche kohlensaure Eisenoxydul.

aus durch einen erheblichen Gehalt an doppelt kohlensaurem Natron, doppelt kohlensaurem Lithion und freier Kohlensäure und einen relativ hohen Gehalt an doppelt kohlensauren alkalischen Erden und an schwefelsauren Alkalien, insbesondere an schwefelsaurem Natron. Sein Gehalt an Chlornatrium und an doppelt kohlensaurem Eisenoxydul ist dagegen verhältnissmässig gering.

Um für diese Charakteristik des Wassers feste Anhaltspunkte zu liefern, gebe ich nachstehend eine Vergleichung des Oberbrunnenwassers mit anderen bekannten alkalischen Quellen im Hinblick auf die erwähnten Bestandtheile. Da bei jedem einzelnen die Quellen nach Maassgabe ihres Gehaltes an der betreffenden Substanz geordnet sind, so erkennt man sofort, welche Stellung der Oberbrunnen unter diesen Quellen in Bezug auf jeden seiner Hauptbestandtheile einnimmt.

Vergleichung des Oberbrunnens zu Salzbrunn mit anderen alkalischen Mineralquellen.

1. In Betreff des Gehaltes an doppelt kohlensaurem Natron (wasserfrei berechnet).

Es enthält in 1000 g Gramme:

1.	Célestins zu Vichy	5,1030
2.	Der Sauenbrunnen zu Bilin	4,2573
3.	Die Mineralquelle zu Fachingen	3,5786
4.	Der Oberbrunnen zu Salzbrunn	2,1522
5.	Das Emser Kränchen	1,9790
6.	Die Natron-Lithionquelle zu Weilbach	1,3589
7.	Die König Otto's-Quelle zu Giesshübel	1,2623
8.	Die Quelle zu Niederselters	1,2366
9.	Die Quelle zu Neuenahr	1,0500
10.	Die Kronenquelle zu Salzbrunn	0,7223 [1]

2. In Betreff des Gehaltes an doppelt kohlensaurem Lithion (wasserfrei berechnet).

Es enthält in 1000 g Gramme:

1.	Der Sauerbrunnen zu Bilin	0,0299
2.	Die Assmannshäuser Therme	0,0278
3.	Der Oberbrunnen zu Salzbrunn	0,0180

---

[1]) Die in der Analyse des Herrn Dr. Ziurek aufgeführte Zahl 0,8090 bezieht sich auf wasserhaltiges doppelt kohlensaures Natron.

4. Die Natron-Lithionquelle zu Weilbach 0,0094
5. Die König Otto's-Quelle zu Giesshübel 0,0092
6. Die Mineralquelle zu Fachingen 0,0072
7. „ „ „ Niederselters 0,0050
8. Das Kränchen zu Ems 0,0040
9. Die Quelle zu Neuenahr 0,0007
10. Die Kronenquelle zu Salzbrunn . . . . . . Spuren

3. In Betreff des Gehaltes an doppelt kohlensaurer Magnesia.

Es enthält in 1000 g Gramme:
1. Die Mineralquelle zu Fachingen 0,5770
2. Der Oberbrunnen zu Salzbrunn 0,4740
3. Die Quelle zu Neuenahr 0,4373
4. Die Kronenquelle zu Salzbrunn 0,3566
5. Célestins zu Vichy 0,3280
6. Die Mineralquelle zu Niederselters 0,3081
7. Die König Otto's-Quelle zu Giesshübel 0,2695
8. Der Sauerbrunnen zu Bilin 0,2180
9. Das Kränchen zu Ems 0,2070
10. Die Natron-Lithionquelle zu Weilbach 0,1104

4. In Betreff des Gehaltes an doppelt kohlensaurem Kalk.

Es enthält in 1000 g Gramme:
1. Die Mineralquelle zu Fachingen 0,6253
2. Der Sauerbrunnen zu Bilin 0,5794
3. Die Kronenquelle zu Salzbrunn 0,5593
4. Célestins zu Vichy 0,4620
5. Die Mineralquelle zu Niederselters 0,4438
6. Der Oberbrunnen zu Salzbrunn 0,4382
7. Die König Otto's-Quelle zu Giesshübel 0,3619
8. Die Quelle zu Neuenahr 0,3028
9. Das Kränchen zu Ems 0,2162
10. Die Natron-Lithionquelle zu Weilbach 0,1407

5. In Betreff des Gehaltes an schwefelsaurem Natron.

Es enthält in 1000 g Gramme:
1. Der Sauerbrunnen zu Bilin 0,8269
2. Der Oberbrunnen zu Salzbrunn 0,4594
3. Célestins zu Vichy 0,2910
4. Die Natron-Lithionquelle zu Weilbach 0,2236
5. Die Kronenquelle zu Salzbrunn 0,1180
6. Die Quelle zu Neuenahr 0,1125
7. Die König Otto's-Quelle zu Giesshübel 0,0490
8. Das Kränchen zu Ems 0,0335

6. In Betreff ihres Gehaltes an Chlornatrium.

Es enthält in 1000 g Gramme:

1.	Die Mineralquelle zu Niederselters	2,3346
2.	Die Natron-Lithionquelle zu Weilbach	1,2588
3.	Das Kränchen zu Ems	0,9831
4.	Die Mineralquelle zu Fachingen	0,6319
5.	Célestins zu Vichy	0,5840
6.	Der Sauerbrunnen zu Bilin	0,3828
7.	Der Oberbrunnen zu Salzbrunn	0,1766
8.	Die Quelle zu Neuenahr	0,0907
9.	Die Kronenquelle zu Salzbrunn	0,0504
10.	Die König Otto's-Quelle zu Giesshübel	0,0400

7. In Betreff ihres Gehaltes an doppelt kohlensaurem Eisenoxydul.

Es enthält in 1000 g Gramme:

1.	Die König Otto's-Quelle zu Giesshübel	0,0610
2.	Der Sauerbrunnen zu Bilin	0,0129
3.	Die Kronenquelle zu Salzbrunn	0,0120
4.	Der Oberbrunnen zu Salzbrunn	0,0057
5.	Die Mineralquelle zu Fachingen	0,0052
6.	„ „ „ Niederselters	0,0042
7.	Célestins zu Vichy	0,0040
8.	Die Natron-Lithionquelle zu Weilbach	0,0035
9.	Das Kränchen zu Ems	0,0020

8. In Betreff ihres Gehaltes an völlig freier Kohlensäure.

Es enthalten 1000 Kubikcentimeter Wasser Kubikcentimeten Kohlensäure:

1.	Die König Otto's-Quelle zu Giesshübel	1537,7
2.	Der Sauerbrunnen zu Bilin	1337,6
3.	Die Mineralquelle zu Niederselters	1204,3
4.	Der Oberbrunnen zu Salzbrunn	985,0
5.	Die Mineralquelle zu Fachingen	945,0
6.	Die Kronenquelle zu Salzbrunn	707,0
7.	Das Kränchen zu Ems	597,5
8.	Célestins zu Vichy	532,1
9.	Die Quelle zu Neuenahr	498,5
10.	Die Natron-Lithionquelle zu Weilbach	151,7

E. Benutzung des Oberbrunnens.

Das Wasser des Oberbrunnens wird fast ausschliesslich, und bekanntlich mit günstigstem Erfolge, zu Trinkkuren benutzt und zwar sowohl an der Quelle als versendet. Die Versendung geschieht nur in Flaschen. Das Wasser in den letzteren erweist sich auch nach langem Lagern noch durchaus geruchlos und von fast unverändertem Geschmack. Der Hauptunterschied zwischen dem der Quelle frisch entnommenen und dem versendeten Wasser liegt darin, dass das Wasser in den Flaschen nach einigem Lagern kein oder fast kein doppelt kohlensaures Eisenoxydul mehr enthält. Der Oxydation des letzteren entstammen die der Hauptsache nach aus Eisenoxydhydrat bestehenden Flöckchen, welche sich am Boden der Flaschen finden. Der nicht erhebliche Mindergehalt an freier Kohlensäure, den das in Flaschen verschickte Wasser gegenüber dem der Quelle frisch entnommenen zeigt, giebt sich im Geschmack des Wassers nur in geringem Maase zu erkennen.

Wiesbaden, im März 1882.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

Trotz den zum Theil ziemlich umfassenden Untersuchungen über die Chrombasen, welche im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, ist es keineswegs klar geworden, wie sich diese Verbindungen eigentlich bilden. Bedingung ihrer Darstellung ist, dass Chromchlorür zuerst mit Ammoniak verbunden und erst nachher oxydirt wird. Hierbei wird die dunkelblaue Lösung roth und liefert jetzt beim Kochen mit Salzsäure Chloropurpureochromchlorid in reichlicher Menge, und aus letzterem Salz werden dann, direct oder indirect, die übrigen bekannten Verbindungen dargestellt. Welche Verbindungen aber sich ursprünglich bei der Oxydation des Chromchlorürammoniaks bilden, war bisher gänzlich unbekannt, denn die roth gewordene ammoniakalische Lösung enthält nicht Chloropurpureochromchlorid in namhafter Menge. Aus der Bildungsweise der Kobaltammoniakverbindungen lassen sich keine Analogien ziehen; denn durch Oxydation mit Luft oder Sauerstoff scheinen hier immer leicht zersetzbare Oxykobaltiaksalze zu entstehen, welche in der Chromreihe gänzlich zu fehlen scheinen. Ausserdem sind die Uebergangsglieder zwischen den Oxykobaltiaksalzen und den besser bekannten Kobaltammoniaksalzen keineswegs in solcher Weise bekannt, dass die Lösung der Frage auch nur angedeutet genannt werden kann.

Nachfolgende Arbeit wird zeigen, dass wohl definirte Uebergangsglieder zwischen Chromchlorürammoniak und den Purpureosalzen existiren, und dass hiernach der Oxydationsprocess sich sehr einfach gestaltet.

Zunächst gebe ich einen kurzen Ueberblick über die hier zu erörternden Verbindungen.

Leitet man Luft durch die dunkelblaue, ammoniakalische Lösung von Chrombromür, so scheidet sich ein blaues, krystallinisches Salz ab, das sich beim Behandeln mit kalter,

verdünnter Bromwasserstoffsäure in ein schön rothes Salz umwandelt. Letzteres, welches sich bei näherer Untersuchung als von Bromopurpureochrombromid ganz verschieden erweist, nenne ich Rhodochrombromid. Später hat es sich gezeigt, dass man auch, und zwar leichter, das Rhodochromchlorid in reichlicher Menge erhält bei einer leichten Abänderung der von mir und Christensen angegebenen Weise zur Darstellung des Chloropurpureochromchlorids. Die rosen- bis carmoisinrothen Prismen, welche sich abscheiden, sobald die blaue ammoniakalische Lösung in Berührung mit der Luft kommt, und welche ich schon in meiner ersten Arbeit über die Chromammoniakverbindungen erwähnte[1]), bestehen eben aus Rhodochromchlorid. Die Rhodochromsalze lösen sich in Ammoniak oder Natron mit schön blauer Farbe, und aus diesen blauen Lösungen scheiden Weingeist oder verschiedene neutrale Salzlösungen blaue, gewöhnlich krystallinische Niederschläge, welche basische Rhodosalze darstellen, und welche mit Säuren wieder in normale Rhodosalze übergehen. Hierher gehört auch das oben erwähnte blaue Bromid. Jedoch müssen diese Fällungen unmittelbar nach dem Auflösen der Rhodosalze in Ammoniak ausgeführt werden. Lässt man die blauen Lösungen auch nur ziemlich kurze Zeit stehen, so werden sie schön carmoisinroth und scheiden jetzt beim Uebersättigen mit verschiedenen Säuren eine neue Reihe rother Salze ab, welche ich Erythrochromsalze nenne, und welche mit den Rhodosalzen isomer sind. Auch die Erythrosalze lösen sich in Ammoniak, jedoch nicht mit blauer, sondern mit ungemein schön carmoisinrother Farbe, und aus letzteren Lösungen lassen sich mittelst Weingeist oder verschiedenen neutralen Salzlösungen basische Erythrosalze abscheiden, welche carmoisinroth, gewöhnlich krystallinisch, und mit den basischen Rhodosalzen isomer sind. Mit Säuren liefern sie wieder normale Erythrochromsalze. Die Bromide aller vier Reihen gehen beim Kochen mit conc. Bromwasserstoffsäure leicht und vollständig in Bromopurpureochrombromid über.

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 108.

Nach dieser Skizze des gegenseitigen Verhaltens dieser Verbindungen will ich ihre Darstellungsweise und Eigenschaften näher beschreiben und zeigen, wie sie in mehrfacher Beziehung über die Theorie und Bildungsweise der Chromammoniakverbindungen Licht verbreiten.

IV. Ueber die normalen Rhodochromsalze.

Rhodochrombromid, $(HO).[Cr_2, 10NH_3].Br_5, H_2O$, lässt sich auf drei wesentlich verschiedene Weisen darstellen. 1) Aus basischem Rhodobromid. Man löst 10 Grm. Chromoxyd in Form von Hydrat in 100 Ccm. conc. Bromwasserstoffsäure, giesst die grüne Lösung auf das Zink in Christensen's Apparat, setzt zur Reduction noch 30 Ccm. halbverdünnter Bromwasserstoffsäure hinzu, und wenn die Flüssigkeit (nach etwa 10 Minuten) vollständig blau erscheint, beschleunigt man die Wasserstoffentwicklung durch Zusatz von noch 30 Ccm. halbverdünnter Bromwasserstoffsäure, so dass die Flüssigkeit durch den Druck in eine Lösung von 150 Grm. Bromammonium in 750 Ccm. starker Ammoniakflüssigkeit herübergetrieben werden kann. Hierin löst sich beim Umschwenken Alles mit tief blauer Farbe. Die Flüssigkeit wird von wenig mitgerissenem Zink abgegossen und mittelst eines Luftstromes 15 Minuten lang oxydirt. Während der Oxydation scheidet sich ein lackmusblaues Krystallpulver von basischem Rhodochrombromid aus, welches sich recht schnell absetzt. Die Flüssigkeit wird so scharf, wie nur möglich, decantirt, und das rückständige blaue Pulver mit überschüssiger verdünnter Bromwasserstoffsäure (1 Vol. conc. Säure + 3 Vol. Wasser) übergossen. Hierbei wird der blaue Niederschlag schön roth, indem er sich in normales Rhodochrombromid verwandelt. Man reinigt es durch Waschen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure, welche nichts löst, und dann ein Mal mit kaltem Wasser. Jetzt wird es auf dem Filter in kaltem Wasser gelöst, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, und die Lösung in überschüssige halbverdünnte Bromwasserstoffsäure einfiltrirt, wobei sich das Salz sofort krystallinisch abscheidet. Es wird mit verdünnter

Bromwasserstoffsäure und schliesslich säurefrei mit Weingeist gewaschen. Ausbeute etwa 12 Grm. reines Bromid.[1]) — 2) Aus Rhodochromchlorid (S. 328). Wird 1 Grm. Rhodochlorid in etwa 60 Ccm. kaltem Wasser bei künstlichem Licht gelöst und das Filtrat mit 10 Ccm. conc. Bromwasserstoffsäure versetzt, so scheidet sich fast alles Chrom als Rhodobromid ab, welches mit verdünnter Bromwasserstoffsäure gewaschen wird. Das so erhaltene enthält jedoch noch Chlor, daher es wie oben zu reinigen ist. (Wiederauflösen in kaltem Wasser und Einfiltriren in halbverdünnte Bromwasserstoffsäure). So gereinigt ist es ganz chlorfrei (Anal. 8). — 3) Aus Erythrochrombromid. Dieses Salz zeigt nach völligem Trocknen neben Vitriolöl noch vollständig die Reactionen der Erythrosalze (siehe unten); wird es aber dann 24 Stunden auf 100° erhitzt, so geht es ohne merklichen Gewichtsverlust in Rhodobromid über.

Das Rhodochrombromid bildet ein ziemlich voluminöses, schön rothes (blass carmoisinrothes) Krystallpulver, das unter dem Mikroskop als ausschliesslich aus feinen Nadeln bestehend erscheint. Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl langsam (in 10 bis 15 Tagen) etwa 1 Mol. Wasser, dann nur schwache Spuren selbst bei 24stündigem Erhitzen auf 100°. Beim Erhitzen an der Luft beginnt es lange vor Glühhitze unter einer schwachen Feuererscheinung in Chromoxyd überzugehen. Die Analyse ergab Folgendes:

0,3427 Grm. (1. Bildungsweise, 1. Darst.; bei 100° getr.) lieferten 0,0756 Grm. Cr_2O_3.

0,3467 Grm. (desgl.) gaben beim Kochen mit Natron u. s. w. 0,4681 Grm. AgBr.

0,3862 Grm. (in kaltem Wasser gelöst und wieder mit Bromwasserstoffsäure abgeschieden; bei 100° getr.) ergaben 0,0858 Grm. Cr_2O_3.

0,2988 Grm. (desgl.) gaben 0,4063 Grm. AgBr.

---

[1]) Die erhebliche Menge verdünnter Bromwasserstoffsäure wird mit der Mutterlauge vom blauen Salz vermischt, das Ganze zur Trockne verdampft und dann mit Schwefelsäure destillirt, so wie ich es in diesem Journal [2] 19, 50, Note, angegeben. Hierbei wird der bei Weitem grössere Theil des als Bromammonium und Bromwasserstoffsäure angewandten Broms als Bromwasserstoffsäure wiedergewonnen.

0,3600 Grm. (1. Bildungsweise, 2. Darst., lufttrocken) verloren neben Vitriolöl langsam 0,0102 Grm., dann in 24 Stunden bei 100° 0,0010 Grm., zusammen 0,0112 Grm., und lieferten 0,4850 Grm. AgBr.

0,2955 Grm. (desgl.; bei 100° getr.) gaben 0,0652 Grm. Cr_2O_3.

0,6961 Grm. (desgl.; lufttrocken) verloren langsam neben Vitriolöl 0,0209 Grm., dann in 24 Stunden bei 100° 0,0010 Grm., zusammen 0,0219 Grm.

0,3204 Grm. (2. Bildungsweise; bei 100° getr.) lieferten 0,0707 Grm. Cr_2O_3.

0,4605 Grm. (desgl.) gaben 81 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 759,4 Mm. und 16,6°.

	Bei 100° Rechnung.		Gefunden.			
10 N	140	20,23	—	—	—	20,37
2 Cr	105	15,17	15,13	15,24	15,14	15,14
5 Br	400	57,80	57,45	57,86	57,33	—
O, 31 H	47	6,80	—	—	—	—
$(HO).[Cr_2, 10NH_3].Br_5$	692	100,00				
Rechn. f. 1 H_2O im lufttr.	18	2,53	—	3,11	3,15	—

In kaltem Wasser ist das Salz ziemlich schwer löslich mit schön violettrother Farbe und neutraler Reaction. Schon bei schwachem Erwärmen wird die kalt bereitete Lösung blauviolett; beim Kochen zersetzt sie sich vollständig unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von Chromoxydhydrat. Ja selbst beim Stehen im Dunkeln wird sie allmählich auf dieselbe Weise zersetzt. In verdünnter Bromwasserstoffsäure, sowie in wässrigem Bromammonium und in Weingeist, ist das Salz unlöslich. Wird es mit wenig Bromwasserstoffsäure enthaltendem Wasser gekocht, so geht es sehr leicht in Roseochrombromid über, was schon dadurch erkannt wird, dass die Flüssigkeit rothgelb wird, und was bestimmt durch die Reactionen mit Ferridcyankalium, sowie mit Platinbromid und Magnesiumsulfat nachgewiesen wurde. Wird das Salz mit conc. Bromwasserstoffsäure gekocht oder damit nur einige Zeit auf 100° erwärmt, so geht es vollständig in Bromopurpureobromid über:

$$(HO).[Cr_2, 10NH_3].Br_5 + HBr = Br_2.[Cr_2, 10NH_3].Br_4 + H_2O.$$

Das so erhaltene Bromopurpureobromid bildet mikroskopische Oktaëder. Nach Waschen mit Weingeist und Trocknen an der Luft wurde es auf dem Filter in kaltem

Wasser gelöst, und die Lösung in Salpetersäure einfiltrirt, wo sich Alles in Gestalt von Bromopurpureonitrat niederschlug, welches sich unter dem Mikroskop als Oktaëder erwies, mit Natron oder Ammoniak sich nicht bläute (vergl. unten), mit Wasserstoffplatinchlorid Bromopurpureochromplatinchlorid in den charakteristischen Formen dieses Salzes lieferte, und 23,52 Proc. Brom enthielt (Rechn. für Bromnitrat = 23,43). Da dieser Uebergang von Rhodobromid in Bromopurpureobromid sehr annähernd quantitativ verläuft, und die obenstehende Flüssigkeit nur Spuren von Ammoniak enthält (vergl. auch S. 331, oben), so folgt schon hieraus, dass auch Rhodobromid 10 Mol. Ammoniak auf 2 At. Chrom enthält.

Gegen Silbersalze verhalten alle fünf Bromatome des Rhodobromids sich gleich. Nicht nur wird die kalt bereitete Lösung sofort durch Silbernitrat gefällt, und das Filtrat ist bromfrei, sondern nach Schütteln mit frisch gefälltem und gewaschenem Chlorsilber lieferte das Salz ein Filtrat, welches nach allen Reactionen (siehe unten) Rhodochlorid enthielt, und das, nach Kochen mit Natron u. s. w., einen Silberniederschlag gab, von welchem 0,522 Grm. beim Glühen in trocknem Chlor gar keinen Gewichtsverlust zeigte. Dagegen zeigt das Verhalten des Salzes gegen Alkalien, dass 1 Bromatom in eigenthümlicher Weise gebunden ist.

Wird das Rhodobromid mit verdünntem Natron oder Ammoniak übergossen, so wird es schön blau und löst sich dann als basisches Rhodobromid (S. 341):

$$(HO).[Cr_2, 10NH_3]:Br_5 + Na.OH = (HO).[Cr_2, 10NH_3]\begin{matrix}.OH \\ .Br_4\end{matrix}, + NaBr.$$

Versetzt man diese blaue Lösungen **sofort** mit unterschwefelsaurem Natron, so wird alles Rhodosalz in Form von basischem Rhododithionat als blauer krystallinischer Niederschlag von glänzenden Blättchen abgeschieden. Dies ist eine sehr charakteristische und sehr feine Reaction auf Rhodosalze im Allgemeinen. So giebt 1 Mgrm. Rhodochlorid in 1 Ccm. Wasser starke Reaction mit Natron und unterschwefelsaurem Natron, und noch 0,5 Mgrm. in 1 Ccm. liefern einen ganz deutlichen, glänzenden, hellblauen Nieder-

schlag. — Weingeistiges Ammoniak fällt aus der Rhodobromidlösung sofort blaues basisches Rhodobromid. Beim Kochen mit Natron zersetzt sich das Rhodobromid bald vollständig unter Entwicklung von Ammoniak und Abscheidung von Chromoxydhydrat.

Uebrigens zeigt die kalt und frisch bereitete, gesättigte wässrige Rhodobromidlösung folgende Reactionen:

Verdünnte Salzsäure (1:2) fällt sehr bald und fast vollständig einen schön violettrothen Niederschlag deutlicher Nadeln von nicht ganz bromfreiem Rhodochromchlorid.

Verdünnte Bromwasserstoffsäure verhält sich ähnlich. Der Niederschlag besteht aus Rhodobromid.

Jodkalium scheidet deutliche, unter dem Mikroskop schmale, schief abgeschnittene blassrothe Nadeln von bromhaltigem Rhodojodid.

Verdünnte Salpetersäure, selbst in verhältnissmässig sehr geringer Menge zugesetzt, fällt vollständig einen schön blass violettrothen Niederschlag von Rhodonitrat, welcher in Wasser ziemlich schwer löslich, in selbst sehr verdünnter Salpetersäure ganz unlöslich ist (vergl. S. 338).

Verdünnte Schwefelsäure fällt nichts. Bei Zusatz von ganz wenig Weingeist entsteht eine Trübung, die sich beim Stehen (im Dunkeln) zu rothen Krystallen ansammelt (vergl. S. 339).

Wasserstoffplatinbromid liefert einen scharlachrothen Niederschlag, der besonders in verdünnter Lösung sehr schön erscheint und aus mikroskopischen, gewöhnlich vierstrahligen Sternen besteht.

Fluorsiliciumwasserstoff giebt sofort einen reichlichen blassrothen Niederschlag, der sich zwar ziemlich schnell absetzt (die obenstehende Flüssigkeit ist farblos), aber auch bei 500facher Vergrösserung nicht krystallinisch erscheint.

$^1/_4$ normales Kaliumquecksilberbromid, K_2HgBr_4, erzeugt sofort einen voluminösen, blassrothen Niederschlag von sehr kleinen, gewöhnlich gleichzeitig kreuz- und farrenkrautähnlich verwachsenen Nadeln.

Ferridcyankalium liefert einen ganz ungemein voluminösen, chamois gefärbten Niederschlag, so dass das Ganze

gewöhnlich gelatinirt. — Ferrocyankalium giebt einen ähnlichen, amorphen, jedoch weniger voluminösen blassrothen Niederschlag.

Unterschwefelsaures Natron giebt eine fast vollständige, krystallinische, violettrothe Fällung von sehr kleinen, flachen, schief abgeschnittenen Nadeln.

Chromsaures Kali giebt sofort einen ziemlich voluminösen, chamois gefärbten, kaum krystallinischen Niederschlag. — Dichromsaures Kali giebt sogleich einen voluminösen, amorphen, chromgelben Niederschlag, der beim Stehen (im Dunkeln) bald ziegelroth und krystallinisch wird und dann unter dem Mikroskop als aus langen, dünnen, oftmals zu Bündeln und Gerten vereinigten Nadeln erscheint.

Gewöhnliches phosphorsaures Natron fällt nicht.

Pyrophosphorsaures Natron giebt einen blassrothen, amorphen Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich.

Einige andere Reactionen werden bei dem Chlorid erwähnt. Als besonders charakteristisch für die ganze Reihe, speciell auch zur Unterscheidung von den isomeren Erythrosalzen hebe ich hervor: das Verhalten gegen Ammoniak oder Natron und unterschwefelsaures Natron, gegen verdünnte Salpetersäure und gegen Ferridcyankalium.

Rhodochromchlorid, $(HO).[Cr_2, 10NH_3].Cl_5, H_2O$,

kann dargestellt werden: 1) aus dem Bromid, indem man die frisch und kalt bereitete Lösung in halbverdünnte Salzsäure einfiltrirt; jedoch muss man, um ein ganz bromfreies Präparat zu erhalten, die Fällung wiederholen; der Niederschlag wird mit halbverdünnter Salzsäure und dann säurefrei mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. 2) Man reducirt die aus 60 Grm. dichromsaurem Kali erhaltene Chromchloridlösung ganz so, wie es Christensen[1]) vorschreibt, jedoch auf einmal, und treibt die blaue Lösung in ein Gemisch von 500 Grm. Salmiak und $^3/_4$ Liter starkem Ammoniak über. Zur Darstellung von Rhodochlorid aus

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 56.

dieser dunkelblauen Lösung ist es jetzt wesentlich, dass dieselbe so schnell als möglich durch freien Sauerstoff oxydirt wird. Daher giesst man sofort die Flüssigkeit in Antheilen vom nicht gelösten Salmiak in einen weithalsigen Kolben und schwenkt diesen offen einige Minuten. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit roth und scheidet reichlich Rhodochlorid ab, das sogleich abfiltrirt wird. Diese Oxydirungsweise erfordert jedoch, um eine reichliche Ausbeute zu gewähren, einige Uebung. Sicherer verfährt man daher so, dass man die blaue Flüssigkeit auf einmal von nicht gelöstem Salmiak in einen geräumigen (etwa 5 Liter fassenden), mit Sauerstoff gefüllten Kolben giesst, der mittelst einer kurzen, weiten Glasröhre durch den einmal durchbohrten Stopfen und mittelst einer Kautschuckröhre mit einem Sauerstoffgasometer in Verbindung steht, und jetzt etwa zehn Minuten lang durch heftiges Schütteln der Flüssigkeit die Sauerstoffaufnahme derselben befördert. Das abfiltrirte Salz wird zuerst mit einem Gemisch von 2 Vol. Wasser und 1 Vol. conc. Salzsäure gewaschen, um Salmiak und Zinkchlorid zu entfernen, dann einmal mit kaltem Wasser. Jetzt löst man das Salz auf dem Filter in kaltem Wasser und lässt die Lösung in ein abgekühltes Gemisch von 2 Vol. conc. Salzsäure und 1 Vol. Wasser einfliessen. Hierin ist das Rhodochlorid unlöslich und scheidet sich daher fast vollständig ab. Es wird mit halbverdünnter Salzsäure, dann säurefrei mit Weingeist gewaschen und an der Luft (im Dunkeln) getrocknet. Ausbeute etwa 25 Grm.

Das Salz bildet eine sehr voluminöse, blass carmoisinrothe Krystallmasse, ausschliesslich aus dünnen, kleinen, jedoch mit dem blossen Auge deutlich unterscheidbaren Nadeln bestehend. Lufttrocken enthält es etwa 1 Mol. Wasser, das neben Vitriolöl langsam entweicht. Das so getrocknete Salz verliert nur Spuren bei 100°. Selbst nach 24stündigem Erhitzen auf 125° verändert es sich nicht; es ist eben so löslich wie vorher, und zeigt die gewöhnlichen Reactionen mit Ferridcyankalium, sowie mit Ammoniak und unterschwefelsaurem Natron. Erst durch mehrtägiges Erhitzen auf 130° wird es in graugrünliche Pseudomorphosen verwandelt, welche

jedoch noch unverändertes Rhodosalz in erheblicher Menge enthalten. Beim Glühen an der Luft verhält es sich wie das Bromid.

0,2416 Grm. (1. Darstellungsweise; bei 100° getr.) gaben 0,0786 Grm. Cr_2O_3.

0,2851 Grm. (desgl.) lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,4341 Grm. AgCl, das ohne Gewichtsänderung in Chlor geglüht wurde.

0,2558 Grm. (2. Darstellungsweise; bei 100° getr.) ergaben 0,0835 Grm. Cr_2O_3.

0,575 Grm. (desgl., lufttrocken) verloren in 12 Tagen neben Vitriolöl 0,0217 Grm., dann in 24 Stunden bei 100° nur 0,0013 Grm., zusammen somit 0,023 Grm., und gaben 0,8424 Grm. AgCl.

	Bei 100° Rechnung.		Gefunden.	
2 Cr	105	22,36	22,32	22,40
5 Cl	177,5	37,81	37,67	37,75
OH, 10 NH_3	187	39,83	—	—
(HO) . [Cr_2, 10NH_3] . Cl_5	469,5	100,00		
Rechn. für 1 H_2O im lufttr.	18	3,69	—	4,00

Rhodochlorid löst sich in etwa 40 Thln. kaltem Wasser mit ungemein schöner Carminfarbe. Die Lösung verhält sich wesentlich wie die des Bromids. In kalter verdünnter Salzsäure, in Salmiaklösung und in Weingeist ist das Salz unlöslich. Beim Kochen mit schwach salzsaurem Wasser wird es zu Roseochlorid, was mit Ferridcyankalium und durch die Farbenveränderung nachgewiesen wurde. Kocht man das feste Salz mit verdünnter Salzsäure, so löst es sich zuerst, aber fast augenblicklich trübt sich die Flüssigkeit wieder und scheidet jetzt beim Abkühlen das Chrom als Chloropurpureochlorid ab, und zwar so vollständig, dass die obenstehende Flüssigkeit fast ganz farblos erscheint.

1 Grm. lufttrocknes Rhodochlorid wurde bei mehrstündigem Erwärmen mit 100 Ccm. halbverdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade in Chloropurpureochlorid verwandelt, welch' letzteres mit halbverdünnter Salzsäure gewaschen wurde. Das ganz schwach grünliche Filtrat wurde, mit der Waschflüssigkeit vermischt, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und hinterliess einen geringen Rückstand von violettem Ammoniumchromchlorid. Bei wiederholtem Eindampfen mit Wasser bis zu ganz neutraler Reaction wurde

ein Gemenge von basischem Chromchlorid (= 0,0252 Grm. Cr_2O_3) und Salmiak erhalten, welch' letzteres 16,7 Ccm. $^1/_{10}$ normales Silbernitrat verbrauchte. Es hatte somit eine geringe Zersetzung stattgefunden. Da einem Mol. Cr_2O_3 wenigstens 10 Mol. NH_4Cl entsprechen und 10,14 Mol. gefunden wurden, so enthält das Rhodochlorid nur $10NH_3$. Enthielt es $11NH_3$ oder $10NH_3 + 1NH_2$, so hätten 16,6 + 20,7 Ccm. Silberlösung gebraucht werden müssen.

Gegen Alkalien verhält sich das Rhodochlorid wie das Bromid. Durch mit Salmiak gesättigte Ammoniakflüssigkeit wird das Salz nicht verändert. Hierauf beruht es, dass es sich bei der zweiten Darstellungsweise in einer stark ammoniakalischen Flüssigkeit bilden und abscheiden kann. Wird die blaue Lösung des Salzes in Ammoniak zum Sieden erhitzt, so wird sie tief roth, indem das Salz in basisches Roseochromchlorid übergeht (vgl. weiter unten). Erhitzt man 1 Grm. Rhodochlorid mit 10 Ccm. verdünntem Ammoniak eben zum Kochen und kühlt dann schnell ab, so erhält man eine tief carmoisinrothe Lösung, die, unter Abkühlung mit etwa 3 Vol. conc. Bromwasserstoffsäure versetzt, schnell gelbes Roseobromid absetzt, welches nach Decantation mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure leicht nachzuweisen ist. Beim Kochen der rothen Lösung mit überschüssiger conc. Salzsäure scheidet sich reichlich Chloropurpureochlorid ab.

Silbernitrat fällt aus Rhodochlorid sofort alles Chlor als Chlorsilber. Mit frisch gefälltem und gewaschenem Silbercarbonat und Wasser geschüttelt, bildet es sogleich eine blauviolette, alkalisch reagirende Flüssigkeit, die **Rhodochromcarbonat** enthält, und die mit unterschwefelsaurem Natron vollständig unter Abscheidung des blauen basischen Rhododithionats gefällt wird:

$$(HO . Cr_2, 10NH_3)_2 . 5CO_3 + 4Na_2S_2O_6 + 2H_2O$$
$$= 2\left[(HO . Cr_2, 10NH_3)\genfrac{}{}{0pt}{}{2S_2O_6}{OH}\right] + 3Na_2CO_3 + 2NaHCO_3.$$

Weingeist erzeugt in der Lösung des Rhodocarbonats eine rothe Fällung oder Trübung, die sich bald auf dem Boden des Gefässes als rothes Oel ansammelt. Giesst man die obenstehende Flüssigkeit ab, so lässt sich das rothe Oel

in kaltem Wasser leicht lösen. Aus der Lösung scheidet Natriumdithionat blaues basisches Dithionat, verdünnte Salpetersäure unter Kohlensäureentwicklung Rhodonitrat ab.

Mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser bildet das Rhodochlorid eine blaue alkalische Flüssigkeit, die, sofort mit Natriumdithionat versetzt, blaues basisches Rhododithionat abscheidet, und die, sofort in wenig überschüssige verdünnte Salpetersäure einfiltrirt, das Chrom vollständig als Rhodonitrat fallen lässt. Das blaue Rhodochromhydrat verändert sich jedoch sehr schnell in carmoisinrothes Erythrochromhydrat und wird jetzt durch das gelöste Silberoxyd bald zu chromsaurem Roseochrom oxydirt unter Abscheidung von schwarzem metallischen Silber, zum Theil als Spiegel (siehe weiteres unter Erythrobromid).

Gegen Reagentien verhält sich Rhodochlorid in allem Wesentlichen wie das Bromid. Hier soll nur folgendes hinzugefügt werden:

Wasserstoffplatinchlorid (1:20) giebt in der conc. wässrigen Lösung des Rhodochlorids einen schwefelmanganrothen Niederschlag, der sich sehr langsam absetzt und auch bei 500facher Vergrösserung nur körnig erscheint. Verdünnte Rhodochloridlösung (1 Vol. conc. Lösung + 20 Vol. Wasser) liefert dagegen mit Wasserstoffplatinchlorid einen körnigkrystallinischen, orangerothen Niederschlag, der sich schnell absetzt und unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch erscheint, nämlich theils als sehr kleine, leicht erkennbare Aggregate: ✱ ✕✕ ✕, die aus kleinen Würfeln zusammengesetzt erscheinen, theils als kleine Tafeln ⋈. Bei überschüssigem Platinsalz treten letztere fast eben so häufig wie die Kreuze auf, bei überschüssigem Chromsalz fehlen sie ganz. Natriumplatinchlorid (1:20) liefert, auch im Ueberschuss zugesetzt, nie Kreuze, sondern nur jene Tafeln, nur kleinere, weil die Fällung, auch in stark verdünnter Lösung, viel schneller verläuft. Der Niederschlag ist schön chamois gefärbt.

Wasserstoffgoldchlorid fällt sogleich schöne röthlichgelbe Nadeln (s. unten).

Zinnchlorür (in salzsaurer Lösung) giebt einen dicken,

blassrothen Niederschlag von dünnen verfilzten Nadeln. Die obenstehende Flüssigkeit erscheint ganz farblos.

Quecksilberchlorid fällt reichlich blassroth. Selbst bei 500maliger Vergrösserung zeigt sich der Niederschlag nur körnig krystallinisch.

Oxalsaures Ammon giebt beim Schütteln fast sogleich einen glänzend krystallinischen, carmoisinrothen Niederschlag, aus Aggregaten kleiner sechsseitiger und rhombischer Tafeln bestehend. Die Fällung ist eine fast vollständige.

Ausser den oben (S. 328) hervorgehobenen Reactionen ist das Verhalten gegen Goldchlorid, Zinnchlorür und oxalsaures Ammon für die Rhodosalze sehr charakteristisch, besonders im Gegensatz zu den isomeren Erythrosalzen, welche durch diese Reagentien gar nicht gefällt werden.

Rhodochromgoldchlorid,

$$(HO).[Cr_2, 10\,NH_3]\begin{matrix}.Cl_3\\ .2\,AuCl_4\end{matrix}, 2\,H_2O.$$

Zu kalt gesättigter Rhodochloridlösung wurde Wasserstoffgoldchlorid in solcher Menge gesetzt, dass das Ganze durch Abscheidung gelber Nadeln erstarrte. Jedoch war Rhodochlorid im Ueberschuss vorhanden. Das Doppelsalz zeigte sich in kaltem Wasser keineswegs unlöslich. Es wurde daher nur bis zur Entfernung des Rhodochlorids mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen, bis die Waschflüssigkeit völlig neutral reagirte. Hierbei verändert das Salz sich nicht. Die Operationen sind beim künstlichen Licht auszuführen. — Schöne röthlich gelbe Nadeln, die lufttrocken 2 Mol. Wasser enthalten, welche bei 100° entweichen. Bei schwachem Erhitzen über der Lampe zersetzt sich das Salz plötzlich mit prasselndem Geräusch.

0,3625 Grm. (lufttrocken) verloren bei 100° 0,011 Grm. und gaben beim Glühen 0,178 Grm. Au + Cr_2O_3.

0,477 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0149 Grm. und schieden beim Kochen mit halbverdünnter Salzsäure fast alles Chrom als Chloropurpureochlorid ab, während alles Gold in Lösung ging und nach Abscheidung mit Eisenvitriol 0,1682 Grm. wog.

Bei 100° Rechnung.			Gefunden.	
$2 Au + Cr_2O_3$	546	50,77	50,64	—
2 Au	393	36,54	36,42	—
2 Cr	105	9,76	9,76	—
Rechn. für $2H_2O$ im lufttr.	36	3,24	3,03	3,13

Rhodochromplatinchlorid,

$$(HO).[Cr_2, 10NH_3]\begin{matrix}.Cl_3\\.PtCl_6\end{matrix}, (HO)[Cr_2, 10NH_3]\begin{matrix}.Cl\\.2PtCl_6\end{matrix}.4H_2O$$

Die analysirten Salze sind dargestellt theils aus Rhodochlorid mit überschüssigem Natriumplatinchlorid (Anal. 1 u. 2), theils aus überschüssigem Rhodochlorid mit Wasserstoffplatinchlorid (Anal. 3 u. 4), und zeigten daher unter dem Mikroskop ein etwas verschiedenes Aussehen (vergl. S. 332), aber bei 100°, wo beide etwas blasser wurden, denselben Gewichtsverlust und bei den Analysen dieselbe Zusammensetzung.

0,5279 Grm. (lufttrocken) verloren in 24 Stunden bei 100° 0,0182 Grm. und lieferten beim Rösten 0,2346 Grm. Cr_2O_3 + Pt.

0,6545 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,020 Grm. und ergaben nach Schmelzen mit Soda und wenig Salpeter 0,1978 Grm. Pt. Die Silberfällung erforderte 71,7 Ccm. $^1/_{10}$ normalen Silbernitrats.

0,592 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0208 Grm. und gaben 0,2626 Grm. Cr_2O_3 + Pt.

0,495 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0175 Grm. und gaben 0,1498 Grm. Pt. Die Silberfällung erforderte 53,8 Ccm. $^1/_{10}$ normalen Silbernitrates.

Bei 100° Rechnung.			Gefunden. 1 u. 2.		Gefunden. 3 u. 4.	
$2Cr_2O_3 + 3 Pt$	900	45,94	46,03		45,97	
3 Pt	594	30,32	31,11		31,15	
4 Cr	210	10,72	10,24		10,17	
22 Cl	791	39,87	40,12		40,00	
Rechn. für $4H_2O$ im lufttr.	72	3,55	3,45	3,06	3,51	3,54

Das scharlachrothe Rhodochromplatinbromid, aus Rhodobromid und Wasserstoffplatinbromid dargestellt (S. 327) zeigte eine ganz entsprechende Zusammensetzung (gef. im bei 100° getrockneten: 30,95 Proc. Cr_2O_3 + Pt; 20,49 Proc. Pt; Rechn. 30,63, 20,22; gef. Wasserverlust bei 100°: 2,36; Rechn. 2,39).

Rhodochromjodid, $(HO).[Cr_2, 10NH_3].J_5, H_2O$.

Das reine Jodid durch Doppelzersetzung aus dem Chlorid mit Jodkalium, Jodammonium oder conc. Jodwasserstoffsäure darzustellen, gelang nicht. Auch bei Anwendung von 36 Mol. Jodwasserstoffsäure auf 1 Mol. Rhodochlorid enthielt der Niederschlag nach dem Waschen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure noch etwa 1,3 At. Chlor.

Auch nicht durch Reduction des stark jodwasserstoffsauren Chromjodids mittelst Zink, Behandeln des Chromjodürs mit stark jodammonium-haltigen Ammon und Oxydation mit Luft gelingt es, basisches Rhodojodid darzustellen (vergl. S. 323). Denn bei der Concentration, welche das Ammoniakwasser hier haben muss, scheidet sich gleichzeitig und überwiegend weisses krystallinisches Jodzinkammoniak ab.

Weil es aber nach den Erfahrungen von der Oxydation des Chrombromürammoniaks wahrscheinlich erschien, dass sich das Chromjodürammoniak noch leichter als jenes in basisches Rhodosalz oxydiren würde, habe ich krystallinisches, nach Zettnow[1]) dargestelltes Chrommetall in Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. unter schwachem Erwärmen, und indem durch einen Strom von sauerstofffreiem Wasserstoff alle Luft abgehalten wurde, als Chromjodür gelöst, und die Lösung durch verstärkten Wasserstoffdruck in eine Lösung von Jodammonium in Ammoniak übergetrieben. Hierbei scheidet sich sogleich ein heller Niederschlag ab, wahrscheinlich hauptsächlich aus Chromjodürammoniak bestehend. Wird jetzt längere Zeit Luft durch das Gemisch getrieben, so wird der Niederschlag schön blau und deutlich krystallinisch. Nach Abfiltriren und einmaligem Waschen mit verdünntem Ammoniak, welches sehr wenig löst, wird der Niederschlag in überschüssige verdünnte Jodwasserstoffsäure gespült, wo sich etwas Chromoxydhydrat auflöst, während der blaue Niederschlag sich roth färbt und als Rhodojodid vollständig zurückbleibt nebst etwas nicht gelöstem Chrommetall. Daher wird der Niederschlag mit Weingeist ausgewaschen, an der Luft

[1]) Pogg. Ann. **143**, 477.

getrocknet, dann auf dem Filter mit kaltem Wasser behandelt, welches das rothe Salz allerdings schwierig, aber vollständig auflöst, und die Lösung in verdünnte Jodwasserstoffsäure einfiltrirt. Hierin ist das Salz ganz unlöslich und scheidet sich vollständig ab als blass violettrother seidenglänzender Niederschlag, aus sehr kleinen Prismen bestehend. Das so gereinigte Salz wird mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Bei 100° verliert es 1 Mol. Wasser ohne sonstige Veränderung.

0,4280 Grm. (lufttr.) verloren bei 100° 0,0102 Grm. und lieferten 0,0701 Grm. Cr_2O_3.

0,5118 Grm. (desgl.) ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,6300 Grm. AgJ.

	Bei 100° berechnet.			Gefunden.
	2 Cr	105	11,33	11,52
	5 J	635	68,50	68,15
Rechn. für 1 H_2O im lufttr.		18	1,91	2,38

Das Salz ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure und in Weingeist. Verdünntes Ammoniak oder Natron färbt blau, aber löst nur sehr wenig. Filtrirt man die kalt gesättigte wässrige Lösung des Salzes in verdünntes Ammon ein, so wird eine blaue Lösung erhalten (die wie gewöhnlich durch Natriumdithionat vollständig gefällt wird), aber fährt man mit dem Einfiltriren fort, so scheidet sich alsbald basisches Rhodojodid als sehr schöner, indigblauer, glänzend krystallinischer Niederschlag, aus sehr kleinen, aber scharf begrenzten Krystallen bestehend, wie es scheint, verzerrten Oktaëdern. Die blaue darüber stehende Lösung wird schnell roth, ohne Zweifel durch Uebergang in basisches Erythrojodid. Wird das Rhodojodid mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. ein paar Stunden in siedendem Wasser erhitzt, so geht es vollständig in Jodopurpureochromjodid über. Das hieraus (wie gewöhnlich durch Jodochlorid[1]) dargestellte Jodopurpureonitrat enthielt 32,43 Proc. Jod (Rechn. für 2 At. = 32,69).

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 25, 92.

Rhodochromnitrat, $(HO).[Cr_2, 10NH_3].5NO_3$,

wird dargestellt durch Auflösen des Chlorids oder Bromids auf dem Filter in kaltem Wasser und Einfliessenlassen des Filtrates in kalte verdünnte Salpetersäure, wobei sich das Nitrat vollständig abscheidet. Jedoch enthält der Niederschlag gewöhnlich noch Spuren Chlor oder Brom, daher er nach dem Waschen mit verdünnter Salpetersäure wieder in kaltem Wasser gelöst und mit verdünnter Salpetersäure gefällt wird. Nach Waschen mit verdünnter Salpetersäure und schliesslich mit Weingeist und Trocknen neben Vitriolöl, wobei das lufttrockne Salz nur Spuren Wasser verliert, ist es eine rosen- bis blasscarmoisinrothe lose, krystallinische Masse. Unter dem Mikroskop erscheint es als aus sehr kleinen, undeutlich ausgebildeten Nadeln bestehend, häufig unter geraden Winkeln zu farrenkrautähnlichen Aggregaten verwachsen. Bei 100° zersetzt es sich allmählich unter erheblichem Gewichtsverlust und wird blaugrün. An der Luft erhitzt, fängt es weit unter Glühhitze Feuer und schwillt dabei zu einem ungemein porösen, glänzenden, grünlichgrauen Chromoxyd an, welches z. B. bei Anwendung von 0,3 bis 0,4 Grm. des Salzes mehrere, etwa 4 Cm. lange und 2 Cm. breite Massen bildete.

0,2664 Grm. (neben Vitriolöl getr.) wurden mehrmals mit Salzsäure auf dem Wasserbade vorsichtig verdampft und der Rückstand an der Luft geglüht. So wurden 0,0671 Grm. Cr_2O_3 erhalten.

0,5839 Grm. (desgl.) wurden mit Barythydrat und Wasser in der Platinschale erwärmt, bis alles Ammoniak ausgetrieben war, die vom Chromoxyd filtrirte Flüssigkeit mit reiner Kohlensäure gesättigt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und in dem wässrigen Auszug des Rückstandes die Salpetersäure als Bariumsulfat bestimmt. Erhalten wurden 0,5651 Grm. $BaSO_4$.

0,4967 Grm. (desgl.) lieferten 149,8 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 764,5 Mm. und 16,75°, oder 35,14 Proc. Stickstoff (Rechn. 34,88). Werden hiervon die 11,63 Proc. als Salpetersäure gefundener Stickstoff in Abzug gebracht, so bleiben 23,51 Proc. als Ammoniak (Rechn. 23,26).

Neben Vitriolöl.	Rechnung.		Gefunden.
10 N	140	23,26	23,51
2 Cr	105	17,44	17,29
$2^1/_2 N_2O_5$	270	44,85	44,86
$2^1/_2$ O, OH, 30 H	87	14,45	—
$(HO).[Cr_2.10NH_3].5NO_3$	602	100,00	

Das Salz ist in Wasser mit schöner Carminfarbe löslich, jedoch etwas schwer. Dagegen löst es sich so wenig in sehr verdünnter Salpetersäure, dass 20 Ccm. der kalt gesättigten, wässrigen Lösung schon durch einen Tropfen und fast vollständig durch fünf Tropfen verdünnter Salpetersäure gefällt werden. Wird das Salz mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure gekocht, so löst es sich und scheidet sich beim Abkühlen theilweise unverändert wieder ab. Der grössere Theil des Salzes bleibt aber gelöst, und zwar als Roseonitrat (mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure und mit Ferridcyankalium als solches nachgewiesen). Bei zu wenig Salpetersäure erhält man durch Kochen eine tief violettrothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu blaugrauem, ammoniakhaltigem Chromoxydhydrat gelatinirt. Mit conc. Salpetersäure gekocht wird das Salz vollständig zu salpetersaurem Chromoxyd und salpetersaurem Ammoniak. Hier, wie überhaupt, wo man, nach Erfahrungen von der Kobaltreihe, die Bildung von Nitratopurpureochromnitrat erwarten sollte, tritt völlige Zersetzung ein, so dass es kaum bezweifelt werden kann, dass Nitratopurpureosalze in der Chromreihe nicht existenzfähig sind. Die gesättigte wässrige Lösung wird durch conc. salpetrigsaures Natron nicht verändert. Nach Zusatz verdünnter Salpetersäure entwickelt sich salpetrige Säure und scheidet sich Rhodochromnitrat unverändert ab. Kocht man Rhodonitrat mit verdünntem Ammoniak, so wird die kalte blaue Lösung schön roth, enthält aber kein Erythrochromnitrat, denn nach dem Abkühlen wird sie durch mehrere Volume verdünnter Salpetersäure nicht gefällt (vgl. Erythronitrat u. S. 331). In wässriger Lösung zeigt das Rhodonitrat in allem Wesentlichen dieselben Reactionen wie das Bromid und Chlorid. Doch verdient bemerkt zu werden, dass Wasserstoffgoldchlorid nicht fällt,

bevor man einige Tropfen verdünnter Salzsäure zusetzt, worauf sich das oben beschriebene Golddoppelsalz dann sehr reichlich abscheidet; — dass Quecksilberchlorid ohne fällende Wirkung ist; erst nach Zusatz verdünnter Salzsäure setzt sich ein Doppelsalz ab, zweifellos mit dem identisch, welches Quecksilberchlorid aus dem Rhodochlorid abscheidet; — und dass Platinchlorid sich anders gegen das Rhodonitrat als gegen das Chlorid verhält. Sowohl mit überschüssigem, als mit nicht hinreichendem Wasserstoff- oder Natriumplatinchlorid, sowohl in verdünnteren, als in concentrirteren Lösungen des Nitrats, wird hier immer ein rothgelber, aus unter dem Mikroskop langen, gewöhnlich an den Enden geklüfteten Nadeln bestehender Niederschlag erhalten. Nicht selten sind die Nadeln, am häufigsten unter geraden, seltener unter schiefen Winkeln, zu Kreuzen verwachsen. Das Salz scheint, jedoch nur nach einer Analyse, die Formel $(HO).[Cr_2, 10NH_3]\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_3}{2PtCl_6}, 4H_2O$ zu haben (gef. im wasserfreien 46,71 Proc. $Cr_2O_3 + Pt$; 33,67 Pt; 36,76 Cl; 8,80 Cr; Rechnung 46,68; 33,89; 36,22; 8,93; gef. im gewässerten: 5,3 Proc. H_2O bei 100°; Rechn. 5,72), wobei jedoch zu bemerken ist, dass keine Stickstoffbestimmung ausgeführt ist.

Rhodochromsulfat, $[HO.Cr_2, 10NH_3]_2.5SO_4, 2H_2O$.

Man behandelt 2 Grm. Rhodochlorid mit 70 Ccm. kaltem Wasser, indem man beim künstlichen Lichte wiederholt die Lösung durch das Salz filtrirt, bis fast alles gelöst ist. Zu der so erhaltenen gesättigten Lösung werden 10 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (von etwa 17 Proc. H_2SO_4) gefügt, wo sich sofort eine annähernd vollständige, carminrothe, krystallinische Fällung abscheidet. Die darüber stehende Flüssigkeit wird abgegossen, und das Salz mit einem Gemisch von 3 Vol. Wasser, 1 Vol. Weingeist von 90° Tr und 1/3 Vol. verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Hierin ist das Salz fast ganz unlöslich, und hiermit lässt es sich leicht chlorfrei waschen, während es mit einem Gemisch von 3 Vol. Wasser und 1 Vol. Weingeist allein kaum, oder doch erst nach sehr langem Waschen gelingt, das Salz chlorfrei zu erhalten.

Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz, ohne sichtbar zu verwittern, etwa 1 Proc. hygroskopischen Wassers. Bei 100^0 zersetzt sich das Salz unter erheblichem Gewichtsverlust und wird violett. Das Rhodosulfat erscheint unter dem Mikroskop in ziemlich grossen, quadratischen und rectangulären Tafeln; erstere sind häufig durch eine flache Pyramide zugeschärft.

0,2680 Grm. (neben Vitriolöl getr.) lieferten bei starkem nnd anhaltendem Glühen 0,0738 Grm. Cr_2O_3.

0,3197 Grm. (desgl.) ergaben, nach Kochen mit Natron u. s. w., 0,341 Grm. $BaSO_4$.

Neben Vitriolöl.	Rechnung.		Gefunden.
4 Cr	210	19,09	18,90
5 SO_3	400	36,36	36,62

In kaltem Wasser ist das Salz sehr schwer löslich; jedoch färbt sich die Lösung deutlich blau durch Ammon. In kalter, verdünnter Schwefelsäure löst es sich leicht mit prächtig carminrother Farbe, und diese Lösung wird, nach Verdünnen mit Wasser, fast vollständig durch schwache Salpetersäure gefällt. Conc. Ammoniak wirkt kaum sichtbar auf das Sulfat ein, aber in verdünntem Natron löst es sich mit blauer Farbe; und diese Lösung giebt mit unterschwefelsaurem Natron sogleich den blauen glänzenden Niederschlag von basischem Rhododithionat. Die schwefelsaure Lösung des Rhodosulfats liefert mit Wasserstoffplatinchlorid einen voluminösen blassrothen Niederschlag, aus feinen verfilzten Nadeln bestehend. Kocht man die schwefelsaure Lösung, so erleidet sie keine sichtbare Veränderung, enthält jedoch nicht mehr Rhodosalz; denn mit Weingeist giebt sie eine Trübung, die sich auf dem Boden des Gefässes als carminrothes Oel absetzt; nach Abgiessen des Weingeistes löst sich dieses Oel leicht in Wasser mit fuchsinrother Farbe, und diese Lösung wird durch Ammon weder gebläut noch gefällt.

Rhodochromdithionat, $[HO.Cr_2, 10NH_3]_2.5S_2O_6, 2H_2O$.

Aus der kalt bereiteten wässrigen Lösung des Chlorids scheidet unterschwefelsaures Natron einen reichlichen blassrothen Niederschlag von sehr kleinen Krystallen ab, welche

beim Waschen mit kaltem Wasser dunkler und schön carminroth werden; dabei verliert es erheblich am Volum und erscheint jetzt unter dem Mikroskop in wohl ausgebildeten rhombischen Prismen. Obgleich in kaltem Wasser fast unlöslich, lässt es sich mit reinem Wasser sehr schwer, wenn überhaupt, chlorfrei waschen, leicht dagegen mit essigsaurem. Das lufttrockne Salz verliert langsam alles Wasser neben Vitriolöl. Bei 100° wird es violett und zersetzt sich allmählich.

0,4954 Grm. (lufttr.) verloren neben Vitriolöl in 6 Tagen 0,0144 Grm., dann nicht mehr. Nach Kochen mit Natron und wiederholtem Oxydiren des Filtrates mit concentr. Salpetersalzsäure u. s. w. wurden 0,8133 Grm. $BaSO_4$ erhalten.

0,2441 Grm. (neben Vitriolöl) gaben bei starkem und anhaltendem Glühen 0,0540 Grm. Cr_2O_3.

Neben Vitriolöl.	Rechnung.		Gefunden.
4 Cr	210	15,17	15,18
$5\,S_2O_6$	800	57,80	58,00
Rechn. für $2\,H_2O$ im lufttr.	36	2,53	2,91

V. Ueber basische Rhodochromsalze.

Diese Salze entstehen aus den normalen Rhodosalzen durch Einwirkung von Alkalien, indem 1 Aeq. elektronegatives Radical des normalen Salzes gegen Hydroxyl vertauscht wird. Umgekehrt liefern sie mit verdünnten Säuren wieder normale Rhodosalze. Die basischen Rhodosalze sind gewöhnlich blau.

Basisches Rhodochrombromid,

$$(HO).[Cr_2, 10\,NH_3]\begin{matrix}.OH\\.Br_4\end{matrix}, H_2O.$$

Zur Darstellung desselben verfährt man ganz wie bei Darstellung (1) des Rhodobromids (S. 323). Das dort erwähnte blaue Krystallpulver ist eben basisches Rhodobromid. Nachdem die rothe Mutterlauge so scharf wie möglich abgegossen ist, wird das Salz ein Mal schnell mit Ammoniak decantirt, um anhängendes Bromammonium und Bromzinkammoniak zu entfernen, dann ein paar Mal mit einem Gemisch von 1 Vol. Ammoniakwasser von 20 Proc. mit 2 Vol. Weingeist von

90° Tr.; schliesslich wird das Salz mit Weingeist ammoniakfrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 10 bis 11 Grm. bei Anwendung der S. 323 genannten Mengenverhältnisse. — Das Salz stellt ein schönes, ziemlich dunkelblaues, grobes Krystallpulver dar, welches sich unter dem Mikroskop als aus oktaëdrischen Krystallen bestehend zeigt, häufig zu vierstrahligen Sternen u. dergl. verwachsen. Das lufttrockne Salz verliert bei 48 stündigem Stehen neben Vitriolöl etwa 1 Mol. Wasser; bei sehr langem (mehrmonatlichen) Stehen neben Schwefelsäure tritt eine durch sehr geringen Gewichtsverlust angedeutete Zersetzung ein. Schneller, jedoch erst nach Monaten, erfolgt dieselbe in verschlossenen Gefässen (auch im Dunkeln). Das Salz wird dabei lilafarben und verliert Ammoniak; die Zersetzung ist somit von derselben Art, nur viel langsamer, wie bei dem in äusserst dünnen Blättern krystallisirenden Dithionat (S. 344). Bei 100° wird das Salz unter erheblichem Gewichtsverlust grünlich. Wird das lufttrockne Salz mit kalter verdünnter Bromwasserstoffsäure behandelt, so geht es in Rhodobromid über:

$$(HO).[Cr_2, 10NH_3]\begin{matrix}.OH\\.Br_4\end{matrix} + HBr = (HO).[Cr_2, 10NH_3].Br_5 + H_2O.$$

So auch mit Bromammoniumlösung, wo sich dann Ammoniak entwickelt. Dagegen wird das Salz durch eine stark ammoniakalische Bromammoniumlösung nicht verändert. Daher kommt es, dass es bei der Darstellung trotz der grossen anwesenden Bromammoniummenge nicht zersetzt wird. Wird es aber, mit der Mutterlauge durchfeuchtet, der Luft ausgesetzt, so geht es allmählich, da das Ammoniak verdunstet, in rothes Rhodobromid über. Umgekehrt wird das normale Rhodobromid nicht durch eine mit Brom- oder Chlorammonium gesättigte Ammoniakflüssigkeit verändert (vergl. S. 331). Durch Bromkaliumlösung wird das basische Rhodobromid nicht zu normalem. Das lufttrockne Salz ist in Wasser schwierig, mit schwach alkalischer Reaction und blauer Farbe löslich, welch' letztere jedoch schnell in Roth übergeht, indem das Salz sich in basisches Erythrochrombromid verändert (s. unten). In Weingeist ist es ganz unlöslich, und es wird daher auch gebildet, wenn man eine wässrige Rhodo-

bromidlösung mit ammoniakalischem, starkem Weingeist versetzt.

0,2907 Grm. (lufttr.) gaben beim Glühen an der Luft 0,0696 Grm. Cr_2O_3.

0,3933 Grm. (desgl.) lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,4566 Grm. AgBr.

0,4401 Grm. (desgl.) verloren in 48 Stunden neben Vitriolöl 0,0133 Grm., dann nicht mehr in weiteren 48 Stunden.

An der Luft.	Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	105	16,23	16,49
4 Br	320	49,46	49,39
H_2O	18	2,78	3,02

Basisches Rhodochromchloridjodid,

$$(HO).[Cr_2, 10NH_3]\genfrac{}{}{0pt}{}{.OH}{.Cl_2J_2}.$$

Wie es nicht möglich erscheint, bei einfacher Doppelzersetzung reines Rhodojodid aus dem Chlorid darzustellen, so erhält man auch, wo man die Umbildung des Rhodochlorids in basisches Rhodojodid erwarten sollte, ein basisches Chloridjodid. Löst man z. B. 2 Grm. Rhodochlorid in 50 Ccm. kaltem verdünnten Ammoniak und fügt sogleich 6 Grm. Jodammonium, in 50 Ccm. Wasser gelöst (oder 10 Mol. Jodammonium auf 1 Mol. Rhodochlorid) hinzu, so scheidet sich sofort obiges Salz als dunkelblauer, grobkörniger Niederschlag ab, aus spitzen Pyramiden und ähnlichen Formen bestehend. Nach Absitzen des Niederschlages wird die Flüssigkeit scharf abgegossen, und das Salz wie das vorhergehende gereinigt, mit welchem es alle wesentliche Eigenschaften gemein hat. Nach der Analyse ist das lufttrockne Salz wasserfrei. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, nicht in Weingeist.

0,3081 Grm. (lufttr.) ergaben 0,0746 Grm. Cr_2O_3.

0,4193 Grm. (desgl.) lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w 0,5096 Grm. Ag(Cl, J), die in 0,3803 Grm. AgCl umgewandelt wurden

An der Luft.	Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	105	16,56	16,60
2 J	254	40,05	40,67
2 Cl	71	11,20	10,47

Basisches Rhodochromdithionat,

$$(HO).[Cr_2, 10\,NH_3]\begin{matrix}.OH\\.2S_2O_6\end{matrix}, H_2O.$$

Löst man Rhodochlorid (oder überhaupt ein normales Rhodosalz) in verdünntem Ammoniak oder Natron, so erhält man eine ausgezeichnet schöne und intensiv dunkelblaue Lösung, aus welcher sich, beim sofortigen Zusatz von unterschwefelsaurem Natron in Ueberschuss, fast jede Spur Chrom als glänzender, hellblauer Niederschlag von basischem Rhododithionat ausscheidet. Das Salz wird zuerst mit Wasser, bis das Filtrat chlorfrei, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Am schönsten wird das Salz erhalten durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak zu der kalt gesättigten Lösung des Rhodochlorids. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit nur violett, aber bei sofortigem Zusatz von unterschwefelsaurem Natron erhält man das basische Dithionat als prachtvoll glänzenden Niederschlag von mehreren Millimeter langen Schuppen, die ungemein dünn sind und sich unter dem Mikroskop als stumpf gezahnte Blätter zeigen. Das Salz löst sich weder in Wasser, noch in kaltem verdünnten Ammoniak oder Natron (vergl. S. 326).

0,3836 Grm. (mit Ammoniak dargestellt; lufttrocken) gaben bei starkem und anhaltendem Glühen an der Luft 0,0914 Grm. Cr_2O_3.

0,3488 Grm. (desgl.) lieferten nach Kochen mit Natron, wiederholtem Oxydiren des Filtrates mit starker Salpetersalzsäure u. s. w. 0,5043 Grm. $BaSO_4$.

0,5167 Grm. (mit Natron dargestellt; lufttrocken) gaben 0,1217 Grm. Cr_2O_3,

0,5328 Grm. (mit kohlensaurem Ammon dargestellt; lufttrocken) gaben 0,7656 Grm. $BaSO_4$.

An der Luft.	Rechnung.		Gefunden.		
2 Cr	105	16,23	16,35	16,16	—
$2\,S_2O_6$	320	49,46	49,65	—	49,34

Das reine lufttrockne Salz wird beim längeren Liegen, auch in verschlossenen Gefässen und im Dunkeln, roth unter Verlust an Ammoniak, sehr kennbar schon durch den Geruch, wenn der Stopfen des Gefässes gelüftet wird. Hierbei scheint es in ein basisches Tetraminsalz (basisches Roseo-

tetraminditionat?) überzugehen. Denn die rothen Pseudomorphosen lösen sich nur wenig in kaltem Wasser, aber reichlich, mit tief carminrother Farbe in kalter, conc. Salzsäure, und schon nach kurzem Stehen trübt sich letztere Lösung und scheidet im Verlauf von 24 Stunden den bei Weitem grösseren Theil des Chroms als Chlorotetraminchlorid ab, das, einige Male mit kalter, conc. Salzsäure decantirt, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet (Alles bei künstlichem Licht), leicht löslich in Wasser ist; auch giebt diese gesättigte wässrige Lösung mit wässrigem schwefelsauren Ammon (1:5) beim Schütteln sofort die für das Chlorotetraminsulfat charakteristischen rhombischen Tafeln von etwa 80° und 100°.[1])

Die blaue Lösung des normalen Rhodochlorids in verdünntem Ammon verhält sich im frisch bereiteten Zustande (denn beim kurzen Stehen der Lösung geht das basische Rhodochlorid unter Rothfärbung der Lösung in basisches Erythrochlorid [s. unten] über) gegen Reagentien folgendermaassen:

Unterschwefelsaures Natron fällt sogleich basisches Rhododithionat (s. oben).

Unterschwefligsaures Natron fällt sofort und anscheinend vollständig einen blauen, deutlich krystallinischen Niederschlag von verästelten Aggregaten höchst verschiedener Form, wie es scheint, ausschliesslich aus rechtwinkeligen Tafeln zusammengesetzt.

Chromsaures Kali giebt einen chamois gefärbten voluminösen Niederschlag.

Gewöhnlich phosphorsaures Natron erzeugt einen blassrothen, in überschüssigem phosphorsauren Natron mit rothvioletter Farbe löslichen Niederschlag.

Pyrophosphorsaures Natron verhält sich ähnlich. Die rothe Lösung des Niederschlages im Ueberschuss von pyrophosphorsaurem Natron scheidet bald rothe, sehr kleine flache Nadeln ab.

Oxalsaures Ammon ist ohne fällende Wirkung.

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 20, 118.

Starker Weingeist giebt einen blauen Niederschlag, aus sehr kleinen Oktaëdern bestehend, offenbar basisches Rhodochlorid.

Jodammonium erzeugt sofort einen blauen, krystallinischen Niederschlag von basischem Rhodochloridjodid (S. 343).

Bromammonium verhält sich wesentlich auf dieselbe Weise.

Ferrocyankalium giebt einen blauen, amorphen Niederschlag.

Ferridcyankalium fällt einen bläulichgrünen, sicherlich ebenfalls amorphen Niederschlag.

Natriumplatinchlorid in ammoniakalischer Lösung giebt eine grünlichgraue, auch bei starker Vergrösserung kaum krystallinische Fällung.

Das Hydrat der basischen Rhodosalze ist offenbar mit dem der neutralen identisch und lässt sich nur als blaue, alkalische, leicht veränderliche Lösung erhalten (S. 332).

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, April 1882. (Fortsetzung folgt.)

Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen;

von

Demselben.

Durch grosse Liberalität des Carlsbergfonds bin ich in den Stand gesetzt, auch das kostbare Rhodium in den Kreis meiner Untersuchungen über die Metallammoniakverbindungen hineinzuziehen und theile hier vorläufig mit, dass die Rhodiumammoniaksalze sich als völlig analog mit den Kobalt- und Chromammoniaksalzen erwiesen haben. Das von Vauquelin zuerst dargestellte, von Claus analysirte Rhodiumchloridammoniak, $10\,NH_3, Rh_2Cl_6$, entspricht in jeder Beziehung den Chloropurpureochloriden des Kobalts und des Chroms. Besonders hebe ich hervor, dass es in Salzsäure

unlöslich ist, dass nur die vier Chloratome in der Kälte durch Silbersalze gefällt werden, die zwei übrigen erst bei anhaltendem Kochen, und dass es durch Salpetersäure gefällt wird unter Abscheidung eines gelblich weissen Chloropurpureonitrats, $Cl_2 . [Rh_2, 10 NH_3] . 4 NO_3$, dessen wässrige Lösung durch Silbernitrat nicht gefällt wird, ausser bei lang andauerndem Kochen. Ferner habe ich mit aller Sicherheit die Existenz von Bromo-, Jodo- und Nitratopurpureorhodiumsalzen nachgewiesen. Auch kann ich schon jetzt die Existenz von Roseo- und Xanthorhodiumsalzen bestimmt constatiren. Ueberall zeigt sich die frappanteste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Kobalt- und Chromverbindungen. Beispielsweise erwähne ich nur, dass die Chloro-, Bromo- und Jodopurpureorhodium-Fluorsilicate ganz wie die analogen Kobalt- und Chromsalze [1]) in dünnen, glänzenden rhombischen (häufig rein rhomboïdalen) Tafeln von sehr nahe 74° auftreten; dass das Chloropurpureorhodiumplatinchlorid und das Bromopurpureorhodiumplatinbromid genau dieselben charakteristischen Krystallaggregate wie die Kobalt- und Chromverbindungen [2]) zeigen; dass das Nitratopurpureorhodiumdithionat ausschliesslich in den eigenthümlichen X förmigen Aggregaten krystallisirt, die so charakteristisch für das entsprechende Kobaltsalz [3]) sind; dass die prachtvoll goldglänzende blättrige Gestalt, welche das Xanthochromdichromat [4]) auszeichnet, sich genau bei dem Rhodiumsalze wiederfindet; dass die augitähnlichen Prismen des Roseorhodiumferridcyanids unter dem Mikroskop denen der Roseokobalt- und Roseochromferridcyanide [5]) zum Verwechseln ähnlich sind; dass die Roseorhodiumsalze mit pyrophosphorsaurem Natron einen amorphen Niederschlag geben, der sich in überschüssigem pyrophosphorsaurem Natron löst, sich aber bald wieder vollständig in Gestalt seidenglänzender, sechsseitiger Tafeln ausscheidet, genau wie es bei dem Natrium-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **18**, 230; **20**, 130.
[2]) Das. [2] **20**, 129; **19**, 60, 61; **25**, 87, 88.
[3]) Das. [2] **23**, 248.
[4]) Das. [2] **24**, 86.
[5]) Das. [2] **20**, 122; **23**, 48, 49.

Roseokobalt-Pyrophosphat[1]) der Fall ist. In einer der bisher untersuchten Beziehungen sind aber die Rhodiumammoniakverbindungen den entsprechenden Kobalt- und Chromsalze sehr unähnlich, nämlich in der Farbe. Mit Ausnahme der Bromopurpureorhodiumsalze, die schwefelgelb, und der Jodopurpureorhodiumsalze, die tief chromgelb sind, sind alle erwähnten Rhodiumammoniaksalze von ungefärbten Säuren weiss mit einem stärkeren oder schwächeren Stich in's Gelbe, nicht selten sind sie schneeweiss, so dass die sich auf die Farbe beziehende Nomenclatur hier wenig zutreffend ist. Jedoch lässt sich dieselbe wegen der überall sich wiederfindenden Analogie nicht ohne erhebliche Uebelstände mit einer anderen vertauschen.

Wegen der verhältnissmässig grossen Beständigkeit dieser Verbindungen, welche voraussichtlich Behandlungsweisen erlauben werden, an die bei den Kobalt- und Chromsalzen gar nicht gedacht werden kann, und weil sich das Rhodium in anderen Richtungen den übrigen Platinmetallen nahe anschliesst, eine Analogie, die sich auch in den Eigenschaften der Ammoniakbasen wiederfinden dürfte, hoffe ich, dass eine genauere Erforschung seiner Ammoniakverbindungen, mit welchen ich beschäftigt bin, wesentlich dazu beitragen werde, über die Theorie der den Sesquioxyden entsprechenden Metallammoniaksalze Licht zu verbreiten.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Mai 1882.

Die Elementarzusammensetzung der Stärke;

von

F. Salomon.

Dass die Chemiker über die procentische Zusammensetzung resp. die empirische Formel der Stärke noch heute verschiedener Meinung sind, ist gewiss eine merkwürdige

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 253 ff.

Erscheinung. Man sollte glauben, es müsse bei der grossen physiologischen Bedeutung dieses Körpers für die organische Welt, bei seiner ausgedehnten Verwendung im praktischen Leben, in der Industrie und zahlreichen chemischen Processen, eine Meinungsverschiedenheit über diesen Punkt unmöglich sein. Durchblättert man die Lehrbücher der Chemie, so möchte es scheinen, eine Discussion wäre mindestens überflüssig, denn fast überall wird die Formel $C_6H_{10}O_5$ ohne weitere Bemerkung angeführt; geht man aber tiefer auf die Sache ein, indem man die einschlagende Literatur des Näheren studirt, so stösst man sehr bald auf Thatsachen, welche die oben ausgesprochene Behauptung bestätigen und eine sorgfältige Untersuchung in der angedeuteten Richtung äusserst nothwendig erscheinen lassen.

Nachdem ich mich einige Jahre mit den Umwandlungsprodukten der Stärke durch Säuren beschäftigt habe, bin ich dahin gekommen, zunächst dieser Frage meine ganze Aufmerksamkeit zuzuwenden; in dem Folgenden sind die gewonnenen Resultate niedergelegt.

Der Erste, welcher meines Wissens die seiner Zeit von Mulder auf Grund verschiedener Elementaranalysen angenommene Formel $C_6H_{10}O_5$ in Zweifel zog, war W. Naegeli. In seiner Schrift: „Beiträge zur Kenntniss der Stärkegruppe“ Leipzig 1874, S. 34 findet er die procentische Zusammensetzung seines Amylodextrins und des Dextrins mit der Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ am besten im Einklange, und da diese Substanzen, vom chemischen Standpunkte aus, der Stärke ungemein nahe stehen, ausserdem aber die bisher bekannt gewordenen Analysen der letzteren wenig Uebereinstimmung zeigen, a. a. O. S. 33, so glaubt Naegeli sich berechtigt, die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$, der allgemein angenommenen Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ an die Seite zu stellen.

Obgleich nun Naegeli selbst ausspricht, dass es ihm keineswegs einfalle, sich auf die von ihm vorgeschlagene Formel des Dextrins etc. steifen zu wollen, so war durch seine Untersuchungen die bis dahin feststehende Ansicht über die elementare Zusammensetzung der Stärke erschüttert, und

verschiedene Forscher haben sich nach ihm mit diesem Gegenstande beschäftigt. So veröffentlichte Sachsse im Jahre 1877 im Chemischen Centralblatt (S. 732) eine Untersuchung. welche ihn zu dem Schlusse führte, dass die von Naegeli gehegte Ansicht richtig sei, während andererseits Pfeiffer und Tollens in ihrer erst kürzlich veröffentlichten Arbeit[1]) Werthe erhielten, welche sich ebensogut der Formel $C_{24}H_{40}O_{20}$ als $C_{24}H_{42}O_{21}$ anpassen lassen.

Um nun die schwebende Frage zum endgültigen Abschluss zu bringen, bin ich von folgenden Gesichtspunkten ausgegangen:

Die Elementaranalyse der Stärke bietet bei der bedeutenden Hygroskopicität der wasserfreien Substanz grosse Schwierigkeiten, auch ist im Allgemeinen, wie schon aus verschiedenen bisher bekannt gewordenen Analysen hervorgeht, auf diesem Wege ein sicheres Resultet nicht zu erwarten. Dagegen scheint die Methode, welche zuerst Sachsse a. a. O. in Anwendung brachte, und welche auf der quantitativen Bestimmung des aus der Umwandlung der Stärke mit verdünnten Säuren gewonnenen Zuckers beruht, sicher zum Ziele zu führen. Das Resultat, welches Sachsse aus seiner Arbeit gezogen hat, ist einzig und allein auf die Bestimmung der gebildeten Dextrose, mit Hülfe seiner Quecksilbermethode gegründet; die Arbeiten Soxhlet's haben aber den Beweis geliefert, dass diese Methode an einigen Mängeln leidet, welche leicht zu fehlerhaften Analysen führen können; somit erscheint es gerechtfertigt, wenn ich nochmals die Aufgabe zu lösen versuchte, durch genaue Bestimmung der bei dem Zerfall der Stärke entstehenden Zuckermenge die Formel dieser Substanz abzuleiten.

Die Elementarzusammensetzung der Dextrose ist unanfechtbar und findet in der Formel $C_6H_{12}O_6$ richtigen Ausdruck. Die Menge Zucker, welche demnach aus der Stärke gebildet werden kann, ergiebt sich in dem Falle, dass die alte Formel $C_6H_{10}O_5$ zu Grunde liegt, aus der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6,$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **210**, 294.

d. h. aus 100 Thln. wasserfreier reiner Stärke müssen 111,11 Thle. wasserfreier Dextrose entstehen, während bei Annahme der Naegeli'schen Formel, entsprechend der Gleichung:

$$C_{36}H_{62}O_{31} + 5H_2O = 6C_6H_{12}O_6$$

109,09 Thle. wasserfreier Dextrose zu erwarten sind. Der Unterschied in der Quantität des entstehenden Zuckers ist nach Diesem gering, und es erschien doppelt nothwendig, alle zu Gebote stehenden Hilfsmittel herbeizuziehen, um eine wirklich genaue und sichere Bestimmung zu erreichen. In Folge dessen habe ich mich nicht damit begnügt, die Reductionsmethode allein zu Grunde zu legen, sondern ich habe die weiteren Eigenschaften der Dextrose, so das specifische Gewicht und das optische Verhalten derselben mit zu Rathe gezogen. Die käufliche Stärke ist, wie bekannt, ein mehr oder weniger unreines Produkt von sehr schwankendem Gehalt, und die genaue Kenntniss der Zusammensetzung derselben ist ohne Zweifel die erste Grundbedingung für die vorliegenden Versuche. In einer kleinen Abhandlung, welche im Repertor. f. analyt. Chemie I, S. 274 erschienen ist, habe ich die einzuschlagende analytische Methode des Näheren erläutert, um an dieser Stelle darauf verweisen zu können, und es geht aus dem dort Gesagten zur Genüge hervor, dass ein sorgfältiges Trocknen der Stärke bei ca. 120⁰ die wesentlichste Bedingung zur Erzielung constanter Werthe bildet.

Nicht minder wichtig war es auch, die Eigenschaften des Stärkezuckers in solchen Concentrationen zu studiren, in welchen er später im Laufe der Untersuchung vorkommt, und um durch die hierbei so nöthigen Detailangaben den Ueberblick über die vorliegende Arbeit nicht zu stören, habe ich es vorgezogen, auch die nach dieser Seite hin angestellten Versuche in einer besonderen Abhandlung[1]) mitzutheilen, doch werde ich öfter Gelegenheit haben, auf beide Arbeiten zurückzukommen. Wenn man die von den verschiedenen Forschern bei der Hydrolyse der Stärke mit verdünnten Säuren erhaltenen quantitativen Verhältnisse vergleicht, so bekommt man ein wenig ermuthigendes Resultat. So erhielt

[1]) Repert. f. analyt. Chem. 1, 309.

Brunner durch Verzuckerung von 100 Thln. Kartoffelstärke mit verdünnter Schwefelsäure 107 Thle. Dextrose, de Saussure in gleicher Weise 110 Thle., und Allihn konnte bei seinen, mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen selbst unter Druck nie mehr wie 106—107 % der angewandten Stärke an Zucker erzielen.

Die Ursachen dieser bedeutenden Differenzen liegen entweder in der ungenügenden Trocknung der in Untersuchung genommenen Stärkeproben, oder auch in der Unvollkommenheit der früher allgemein angewandten Fehling'schen Methode der Zuckerbestimmung. Wo diese Ursachen aber wegfallen, wie z. B. bei den Untersuchungen von Allihn, da ist die Minderausbeute von Zucker lediglich auf die secundäre Umwandlung zurückzuführen, welche der Stärkezucker bei längerer Einwirkung von verdünnten Säuren erleidet. Dass eine solche allmähliche Zersetzung des Stärkezuckers stattfindet, ist unzweifelhaft; denn jede Dextroselösung färbt sich beim längeren Kochen mit verdünnten Säuren allmählich braun, mag der angewandte Zucker auch noch so rein sein. Ich habe bei der Bedeutung dieser Thatsache es nicht unterlassen, diesen Einfluss zu prüfen und lasse das Resultat hier folgen:

Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Stärkezucker.

50 Ccm. einer Lösung von reinem Stärkezucker, welche in meinem Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparat eine Ablenkung von 28,6° bewirkten (200 Mm. R.), enthielten nach Allihn's Methode bestimmt 4,678 Grm. Trockensubstanz. Diese Lösung wurde mit einer Mischung von 1 Grm. Schwefelsäurehydrat und 19 Grm. Wasser versetzt und dann vier Stunden lang am Rückflusskühler im Kochen erhalten.

Nach dem Erkalten besass die Flüssigkeit eine schwache Färbung; sie wurde auf 100 Ccm. verdünnt und ein Theil der optischen Prüfung unterworfen, der abgelesene Grad am Soleil-V.-S. betrug 14,3° im 200 Mm.-Rohr, folglich ist die Ablenkung unverändert $14,3^0 \times 2 = 28,6^0$.

50 Ccm. derselben Lösung wurden hierauf zu 250 Ccm.

verdünnt und nach Allihn's Methode das Reductionsvermögen geprüft.

25 Ccm. gaben in 2 Versuchen je 417 Mgrm. Cu_2 = 222,8 Mgrm. Zucker × 20 = 4,446 Grm. Zucker.

Da ursprünglich 4,678 Grm. in der Lösung waren, so sind nach dem Kochen nur noch

$$4{,}678 : 4{,}446 = 100 : x = 95{,}05\ \%$$

mit Hülfe der Fehling'schen Lösung zu finden.

In einem anderen Versuche, welchen ich mit einer Dextroselösung derselben Concentration, dagegen mit 4proc. Schwefelsäure anstellte, erschien die Flüssigkeit nach zweistündigem Kochen gefärbt, und wurde ein Rückgang sowohl des Reductionsvermögens, als auch des Drehungswinkels constatirt. Ich will jedoch diesen Versuch nicht näher anführen, da die Concentration über die normalen, bei der Verzuckerung der Stärke angewandten Verhältnisse hinausgeht.

Diese Versuche beweisen also, dass bei Anwendung der gewöhnlich üblichen Versuchsbedingungen eine vollständige Verzuckerung unmöglich ist und dürfte wohl die auch von Allihn (a. a. O. S. 94 ff.) beobachtete Verzögerung der Hydrolyse, welche sich stets gegen das Ende derselben einstellt, auf diese Thatsachen zurückzuführen sein.

Es giebt jedoch eine Methode, bei welcher dieser Uebelstand nicht auftritt, und welche es ermöglicht, eine totale Umwandlung der Stärke in Zucker, ohne die Bildung irgend welcher Nebenprodukte zu erzielen. Diese Methode aufgefunden zu haben, ist das Verdienst von Sachsse. Sie wurde von ihm bei den schon früher erwähnten Versuchen S. 348 zur Feststellung der Stärkeformel benutzt, und wenn er damit die richtigen Werthe nicht erhielt, so ist dies wahrscheinlich, wie schon bemerkt, auf die Ungenauigkeit der Quecksilbermethode zurückzuführen. Der Grund, warum bei dieser Methode eine Bildung von Nebenprodukten vollständig vermieden wird, ist ein mehrfacher. Er liegt in der Anwendung niedriger Temperatur (Wasserbad), in Beschleunigung der Umsetzung durch Benutzung stärkerer Säure und in der Vermeidung höheren Druckes. Ich will die Methode selbst und die Versuche, welche damit angestellt wurden, gleich

näher beleuchten, vorher aber ist es wohl angezeigt, die Zusammensetzung und Abstammung der angewandten Stärkesorte mitzutheilen. Bis heute ist es allgemein üblich, die Stärkearten, welche von verschiedenen Pflanzen abstammen, als identisch anzusehen, ohne dass eine wirklich sichere Stütze für diese Meinung vorhanden wäre; bei eingehender Untersuchung der bisher bekannt gewordenen Arbeiten aber ergeben sich zuweilen Verschiedenheiten im physikalischen und chemischen Verhalten der Stärkearten, welche dieser Ansicht entschieden zu widersprechen scheinen. So ist z. B., wie bekannt, das Verhalten der Weizenstärke gegen Jodlösung von dem der Kartoffelstärke gegen dasselbe Reagens deutlich unterscheidbar, und Sachsse findet, dass die Verzuckerung der Weizenstärke höhere Zahlen liefert, als diejenige der Kartoffelstärke.

Bei allen in dieser Arbeit angegebenen Versuchen habe ich eine Kartoffelstärke verwandt, deren Analyse die folgende Zusammensetzung ergab:

Reine Stärke	= 76,50
In verdünnt. Säuren unl. Rückstand[1])	= 0,247
Asche	= 0,273
Wasser	= 22,980
	100,000

Verzuckerungsversuche mit Kartoffelstärke nach Sachsse's Methode und Bestimmung des Zuckers nach Allihn's Verfahren.

Nach der Vorschrift Sachsse's, welche in allen Fällen genau zu befolgen ist, werden ungefähr 2—2,5 Grm. wasserfreier Stärke (oder besser ca. 3 Grm. lufttrockner Stärke, s. Allihn, dies. Journ. [2] 22, 80) in einem Kolben gespült und mit etwa 200 Ccm. Wasser und 20 Ccm. Salzsäure (vom spec. Gew. 1,125) versetzt. Der Kolben wird hierauf 3 Stunden lang in kochendem Wasser erhitzt. Die vollständige Verzuckerung ist dann beendigt.

[1]) Dieser Rückstand ist in Alkoholäther zum Theil löslich, er besteht aus einer wachs- oder fettartigen Substanz und etwas Cellulose.

Nun sättigt man die Lösung mit so viel Kalilauge, dass sie noch sckwach sauer bleibt, verdünnt sie bis zu einem bestimmten Volumen und bestimmt den gebildeten Zucker unter genauer Einhaltung der von Allihn a. a. O. S. 56 näher angegebenen Bedingungen.

Versuch I.

3,097 Grm. luftfreie Stärke, entsprech. 2,369 Grm. reiner Stärke, nach der Verzuckerung auf 500 Ccm. verdünnt und 25 Ccm. der Einwirkung der alkalischen Kupferlösung nach Allihn's Methode unterworfen, gaben ein Mittel von 3 Versuchen, 254 Mgrm. Cu, entsprechend 131,35 Mgrm. Zucker, also in 500 Ccm. = 20 × 131,35 = 2,627 Grm. oder 110,89 % der angewandten reinen Stärke.

Versuch II.

3,225 Grm. lufttr. Stärke oder 2,4671 Grm. wasserfr. reiner Stärke in der angegebenen Weise behandelt, lieferten 500 Ccm. einer Lösung, von welcher 25 Ccm. 266 Mgrm. Cu, entsprech. 2,756 Grm. Zucker = 111,31 % der angewandten Stärke, gaben.

Versuch III.

3,0145 Grm. lufttr. Stärke = 2,3061 Grm. reiner wasserfr. Stärke, wie I u. II behandelt, lieferten für 25 Ccm. = 248 Mgrm. Cu, äquivalent 128,1 Mgrm. Zucker, entsprech. 2,5620 Grm. Dextrose in 500 Ccm. oder 111,10 % der verbrauchten Stärke.

Ich habe mich vorläufig mit diesen drei Analysen begnügt, um so mehr, da drei von Allihn (a. a. O. S. 81) in seiner Arbeit angegebene und genau nach derselben Methode ausgeführte Bestimmungen mit den meinigen übereinstimmen. Rechnet man diese Zahlenwerthe um, so dass Vergleichswerthe entstehen, so ergiebt sich:

Versuch I (Allihn).

3,8105 Grm. lufttr. Stärke = 3,1551 Grm. wasserfr. Stärke = 3,1094 Grm. reiner Stärke (Asche und unlösl. Rückstand in Abzug gebracht) lieferten 3,468 Grm. Zucker oder 111,5 % der angewandten Stärke.

Versuch II (Allihn).

3,2005 Grm. lufttr. Stärke = 2,6468 Grm. wasserfr. Stärke = 2,6084 Grm. reiner Stärke gaben 2,894 Grm. Zucker, entspr. 110,95 %.

Versuch III (Allihn).

2,9250 Grm. luftfr. Stärke = 2,4336 Grm. wasserfr. Substanz = 2,3985 Grm. reiner Stärke gaben 2,6672 Grm. Zucker, entspr. 111,2 %.

Das Mittel dieser sechs Analysen ist 111,16 %, steht also dem Werth 111,11 sehr nahe, welchen die aus der alten Stärkeformel abgeleitete Gleichung ergiebt:

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6.$$

Es erscheint schon nach diesen Resultaten als sicher, dass die alte Formel der Stärke zu Recht besteht; um aber nicht von der Reductionsmethode allein abhängig zu sein, so habe ich, wie schon bemerkt, noch anderweitige Versuche angestellt, deren nähere Beschreibung im Nachfolgenden enthalten ist.

Bestimmung der durch Verzuckerung der Kartoffelstärke erhaltenen Dextrose mit Hülfe des spec. Gewichts und des optischen Verhaltens.

Um die Versuchsfehler nach Möglichkeit zu beschränken, habe ich mich bemüht, bei allen folgenden Versuchen dieselben Bedingungen einzuhalten. Dieses ist nur dann ausführbar, wenn man stets solche Mengen der Stärke anwendet, dass die Concentration der entstandenen Zuckerlösung immer sehr annähernd die gleiche bleibt.

In meiner Vorarbeit über die Eigenschaften des Stärkezuckers (Repert. analyt. Chemie) habe ich durch zahlreiche Versuche das spec. Gewicht, sowie die Circumpolarisation ca. 10proc. Dextroselösungen mit thunlichster Genauigkeit festgestellt, und hierauf fussend, bin ich nun in folgender Weise vorgegangen:

Das Quantum der zu den einzelnen Versuchen dienenden Kartoffelstärke war so bemessen, dass nach erfolgter Auflösung 10 Grm. reiner Stärke in 100 Ccm. Flüssigkeit enthalten waren. Die benutzte Stärke enthielt, wie bekannt, 76,5 Thle. absolut reiner wasserfreier Substanz, und 130,72 Grm. der lufttrocknen Waare mussten somit 100 Grm. absolut reiner Stärke äquivalent sein.

Durch viele Vorversuche, welche zu anderen Zwecken unternommen waren, hatte ich ausserdem die passendste Concentration der anzuwendenden Säuren kennen gelernt, und überhaupt die, unter den obwaltenden Umständen, scheinbar günstigsten Bedingungen für die vollständige Zuckerbil-

dung aufgefunden. Für den jedesmaligen Versuch nahm ich demnach einen Theil der berechneten 130,72 Grm. lufttrockner Kartoffelstärke, mischte denselben mit nicht ganz derjenigen Quantität verdünnter Säure, welche zur Herstellung einer 10 Proc. Stärke haltenden Lösung erforderlich gewesen wäre, und brachte den die Mischung fassenden Kolben in ein bis zum Sieden erhitztes Kochsalzbad.

Um eine Concentrationsänderung der Lösung während der Dauer des Versuchs zu verhüten, war der Kolben mit einem Rückflusskühler in Verbindung.

Die Kochung wurde in den meisten Fällen so lange fortgesetzt, bis der Schlusswinkel der optischen Thätigkeit erreicht war, d. h. bis bei weiterem Erhitzen keine merkliche Aenderung des Drehungswinkels stattfand.

I. Versuch No. 25.

65,36 Grm. lufttrockn. Kartoffelstärke, entsprech. 50 Grm. reiner wasserfr. Stärke wurden mit 400 Ccm. Wasser und 4,5 Grm. Schwefelsäure 4 Stunden gekocht, dann auf 500 Ccm. bei 17,5° verdünnt.

Spec. Gewicht:

Spec. Gew. der sauren Lösung = 1,0484
Ab für 0,9 % H_2SO_4 = 0,0058
1,0426

Spec. Gew. der Lösung der Umwandlungsprod. = 1,0426.

Reductionsvermögen:

49,894 Ccm. der Lösung zu 500 Ccm. verdünnt und nach Allihn's Methode die Menge des gebildeten Zuckers ermittelt:

25 Ccm. gaben 455 Mgrm. Cu_2 = 245,2 Mgrm. Zucker oder
49,894 Ccm. enthielten 4,904 Grm. Zucker.
500 „ „ 49,145 „ „
= 98,29 % Dextrose.

Optisches Verhalten:

Die beobachtete Ablenkung im S.-V.-Sch.'schen Apparat betrug 41,8°; daraus berechnet αj nach der Formel:

$$\alpha j = \frac{\alpha \times 0{,}384 \times 100}{l p}$$

αj spec. Drehung = 72,23.

I. Versuch No. 25B.

250 Ccm. noch 4 Stunden weiter gekocht, dann die Lösung auf 500 Ccm. verdünnt.

Spec. Gewicht:

Spec. Gew. der sauren Lösung 1,0245
Ab für 0,45 % H_2SO_4 0,0029
1,0216

Spec. Gew. der unverdünnten Lösung 1,0432.

Reductionsvermögen:

49,894 Ccm. zu 500 Ccm. verdünnt etc.
25 Ccm. = 255 Mgrm. Cu_2 = 131,9 Mgrm. Zucker oder
49,894 Ccm. verdünnter Lösung enth. 2,638 Grm. Zucker.
50 „ „ „ „ 2,645 „ „
500 Ccm. der unverd. Lösung = 26,45 × 2 = 52,90 Grm. Zucker
= 105,82 % Dextrose.

Optisches Verhalten.

Die Ablenkung im 200 Mm.-Rohr des S.-V.-Sch.'schen Apparates betrug im Mittel = 35,3°; daraus αj = 61°.

Bestimmung der Trockensubstanz.

Diese mit der neutralen Lösung zur Controle des spec. Gewichts ausgeführt ergab:

10 Ccm. d. verd. Lösg. = 10,1855 Grm. gaben 0,5585 Grm. Trockensubst.
10 „ „ „ „ = 10,2000 „ „ 0,5540 „ „
1,1125
= 111,25 % Trockensubstanz.

II. Versuch No. 26.

32,68 Grm. lufttr. Kartoffelstärke entsprechen 25,00 Grm. reiner wasserfr. Stärke mit 180 Ccm. Wasser und 20 Ccm. 25 proc. Salzsäure 2,75 Stunden gekocht, dann die Lösung auf 250 Ccm. verdünnt.

Spec. Gewicht:

Spec. Gew. der sauren Lösung bei 17,5° = 1,05213
Ab für 2 % HCl = 0,0100
1,04213

Reductionsvermögen:

50 Ccm. zu 1000 Ccm. verdünnt und nach Allihn's Methode behandelt.

25 Ccm. gaben 260 Mgrm. Cu_2 = 134,6 Mgrm. Zucker,
1000 Ccm. = 2,692 Grm. Zucker,

somit enthalten 250 Ccm. der unverdünnten Lösung
= 26,92 Grm. Zucker
= 107,68 % Dextrose.

Optisches Verhalten:

Beobachtete Ablenkung im S.-V.-Sch.'schen Apparat = + 34°.
.Spec. Drehung αj = 58,75.

III. Versuch No. 27.

32,68 Grm. lufttr. Kartoffelstärke + 180 Ccm. Wasser + 20 Ccm. HCl von 25 % Gehalt nach 2stünd. Kochen auf 250 Ccm. verdünnt.

Spec. Gewicht:

Spec. Gew. der sauren Lösung = 1,05207
Ab für 2 % HCl = 1,0100
1,04207

Reductionsvermögen:

nicht ermittelt.

Optisches Verhalten:

Beobachtete Ablenkung im S.-V.-Sch.'schen Apparat bei 200 Mm. Rohrlänge = 35,8°.
Spec. Drehung αj = 61,96.

III. Versuch No. 27B.

Die Lösung von A noch ³/₄ Stunden weiter gekocht.

Spec. Gewicht:

Spec. Gew. der sauren Lösung bei 17,5° = 1,05206
Ab für 2 % HCl = 0,010
1,04206

Reductionsvermögen:

50 Ccm. zu 1000 Ccm. verdünnt; davon gaben 25 Ccm. 258 Mgrm. Cu_2 = 133,5 Mgrm. Zucker oder 5,340 Grm. Zucker in 1000 Ccm.
50 Ccm. : 5,340 = 250 : x = 26,70 Grm.
= 106,8 % Dextrose.

Optisches Verhalten:

Beobachtete Ablenkung im S.-V.-Sch.'schen Apparat bei 200 Mm. Röhrenlänge = 33,8°.
Spec. Drehung αj = 58,4°.

IV. Versuch No. 28A.

32,68 Grm. lufttr. Kartoffelstärke, entsprechend 25 Grm. reiner wasserfr. Stärke, mit 180 Ccm. Wasser und 20 Ccm. Salzsäure (von 25 % Gehalt) 2³/₄ Stunden gekocht, dann auf 250 Ccm. gebracht.

Spec. Gewicht:

Spec. Gewicht der sauren Lösung bei 17,5°	=	1,05237
Ab für 2 % HCl	=	0,0100
		1,04237

Reductionsvermögen:

nicht bestimmt.

Optisches Verhalten:

Beobachtete Ablenkung im S.-V.-Sch.'schen Apparat bei 200 Mm. Röhrenlänge = 35°,

daraus $\alpha j = 60{,}48$.

IV. Versuch No. 28B.

Die Lösung von A noch ³/₄ Stunden gekocht.

Spec. Gewicht:

Spec. Gew. der sauren Lösung bei 17,5°	=	1,0524
Ab für 2 % HCl	=	0,010
		1,0424

Reductionsvermögen:

nicht bestimmt.

Optisches Verhalten:

Beobachtete Ablenkung im 200 Mm.-Rohr des S.-V.-Sch.'schen Apparates = 34°;

daraus spec. Drehung $\alpha j = 58{,}76$.

Die Uebersicht über das Resultat der vorliegenden Versuche lässt sich leicht durch Aneinanderreihung der gewonnenen Daten erhalten. Die Reductionsversuche habe ich nur deshalb aufgeführt, um nochmals durch den Erfolg zu beweisen, dass unter den obwaltenden Verhältnissen der Zucker durch die verdünnten Säuren theilweise in andere Substanzen verwandelt wird, deren spec. Gew. und optisches Verhalten mit denen der Dextrose wahrscheinlich identisch sind.

Zusammenstellung der in den vorliegenden Versuchen erhaltenen specifischen Gewichte und Ableitung der bei der Verzuckerung entstandenen Dextrosemenge.

No.		Versuch		gef.		
No.	I.	Versuch	25 A	gef.	=	1,04260
„	I.	„	25 B	„	=	1,04320
„	II.	„	26	„	=	1,04213

No. III. Versuch 27 A gef. = 1,04207
„ III. „ 27 B „ = 1,04206
„ IV. „ 28 A „ = 1,04237
„ IV. „ 28 B „ = 1,04240
im Mittel spec. Gew. bei 17,5° = 1,04240.

Nach der im Repertorium für analyt. Chemie I, S. 130 mitgetheilten Tabelle ist das spec. Gewicht einer 11proc. Dextroselösung bei 17,5° 1,0420, und demnach ist bei der Verzuckerung von 10 Grm. reiner wasserfreier Kartoffelstärke genau diejenige Quantität von Umwandlungsprodukten auch durch das spec. Gewicht ermittelt, welche gemäss der Formel $C_6H_{10}O_5$ gebildet werden muss, nämlich 111,11 Grm.

Die Resultate, welche aus dem optischen Verhalten abzuleiten sind.

Die specifische Drehung der durch Verzuckerung jeweilig erhaltenen Lösung ist, da die Beobachtungen mit einem Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparat des hiesigen chem. technischen Laboratoriums ausgeführt waren, in derselben Weise ausgerechnet, wie dieses bei der Feststellung des Drehungswinkels für 10proc. Lösungen reiner Dextrose geschah (s. Repert. f. anal. Chemie I, S. 314).

Aus den abgelesenen Schlusswinkeln resultirte in den verschiedenen Versuchen folgende spec. Drehung für das Umwandlungsprodukt:

No. I. Versuch 25 B αj = 61°
„ II. „ 26 B αj = 58,76°
„ III. „ 27 B αj = 58,4°
„ IV. „ 28 B αj = 58,76°

Da nun die spec. Drehung reiner Dextroselösungen zu $\alpha j = 58,68°$ ermittelt ist (a. a. O. S. 315), so folgt bei Ausschluss von Versuch 25 B, welcher nicht ganz bis zu Ende geführt wurde, eine sehr gute Uebereinstimmung des Versuchs mit der theoretischen Voraussetzung. Diese Uebereinstimmung wird aber noch anschaulicher, wenn man einfach aus dem gefundenen Schlusswinkel die diesem entsprechende Zuckermenge berechnet.

Nach den im Repertorium S. 314 u. f. von mir ermit-

telten Werthen findet man die Ablenkung, welche 10 Grm. reiner wasserfreier Dextrose in einem Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparate verursachen zu $30,57^0$ im Mittel, Demnach sind:

für No. II.	Vers.	26	34^0	S.-V.-Sch.	= 11,12	Grm. Dextrose,
„ „ III.	„	27 B	$33,8^0$	„	= 11,06	„ „
„ „ IV.	„	28 B	34^0	„	= 11,12	„ „

d. h. durch das optische Verhalten wurden bei Versuch 26 111,2 %, bei Vers. 27 110,6 % und bei Vers. 28 111,2 % Dextrose von der verbrauchten Stärke gefunden.

Es ist somit erwiesen, und alle Thatsachen kommen dahin überein, dass die reine Kartoffelstärke nach der empirischen Formel $C_6H_{10}O_5$ oder $x(C_6H_{10}O_5)$ zusammengesetzt ist, und dass die von Naegeli seiner Zeit vorgeschlagene Zusammensetzung $C_{36}H_{62}O_{31}$ für diese Substanz verworfen werden muss. Ebenso kann unter den beiden von Tollens und Pfeiffer a. a. O. angegebenen Formeln allenfalls nur diejenige, welche der Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_{20}$ entspricht, Anspruch auf Wahrscheinlichkeit machen.

Braunschweig, chem.-techn. Laboratorium d. Herzogl. techn. Hochschule, im April 1882.

Constitution des Isatogensäureäthers.

Diese Ueberschrift trägt ein kurzer Abschnitt aus der von Ad. Baeyer in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft (1882, S. 775) kürzlich veröffentlichten Abhandlung: „Ueber die Verbindungen der Indigogruppe.“ Auf Seite 780, wo Baeyer über die chemische Constitution des Isatogensäureäthers Aufschluss zu geben verspricht, ist Folgendes zu lesen[1]):

[1]) Als ich jene Ueberschrift las, wurde meine Begierde, über die Constitution des Isatogensäureäthers Auskunft zu erhalten, im hohen Maasse angespannt. Desto grösser die Enttäuschung, als ich von dem, was die Ueberschrift verspricht, gar nichts fand.

„Schwache, gewöhnliche Reductionsmittel, selbst Schwe-
„felwasserstoff in wässriger Lösung, verwandeln den Isa-
„togensäureäther sofort in Indoxylsäureäther, und man
„kann aus dieser Reaction keinen Schluss auf die Natur
„des Isatogensäureäthers ziehen, da ein Sauerstoffatom
„gänzlich entfernt wird."

Letzter Satz involvirt die Meinung, man könne aus einer einzigen Reaction einen Schluss auf die **Natur** der betreffenden Verbindung ziehen. — Ich gestehe, das geht über mein Begriffsvermögen.

Baeyer knüpft in dem citirten Satze an die Wahrnehmung, dass der Isatogensäureäther unter dem Einflusse von Schwefelwasserstoff ein Sauerstoffatom abgiebt, die selbstverständliche Bemerkung, dass aus dieser Reaction kein Schluss auf die Natur jenes Aethers zu ziehen sei, und reiht daran im nächstfolgenden Satze, nachdem er mitgetheilt hat, dass Eisenvitriol demselben Aether zwei Atome Wasserstoff zuführt, den sonderbaren, unverständlichen Ausspruch:

„Hierdurch wird es nun möglich, die Formel des Isa-
„togensäureäthers in einen äusserst einfachen Zusammen-
„hang mit der des Indoxanthinsäureäthers zu bringen."

Das kann im Zusammenhange mit dem voraufgehenden Satze doch nichts Anderes heissen als:

Aus der Reaction, durch welche aus dem Isatogensäureäther ein Sauerstoffatom entfernt wird, kann man auf die Natur des Isatogensäureäthers keinen Schluss ziehen, wohl aber aus der Reaction, durch welche dem Isatogensäureäther zwei Atome Wasserstoff zugeführt werden.

Wenn ich wiederhole, „das geht über mein Begriffsvermögen", so verweise ich auf den vor 20 Jahren in der zweiten Auflage des chemischen Handwörterbuchs Bd. IV, S. 188 veröffentlichten, von mir verfassten Artikel: „*Constitution, chemische*", speciell auf den S. 191 sich findenden Satz, den ich noch heute im ganzen Umfange aufrecht halte:

„Um zur Erkenntniss der näheren Bestandtheile der
„organischen Verbindungen zu gelangen, sind immer mög-
„lichst vielfältige Erfahrungen theils über ihre Bildungs-

„weisen, theils über ihre Zersetzungen zu sammeln; und „nachdem man sich hieraus eine bestimmte Ansicht gebildet „hat, ist mit Umsicht zu prüfen, ob diese Vorstellung in „allen Consequenzen sich bewährt, und ob sie auch auf ver-„wandte ähnliche Fälle anwendbar ist. ....“

„Welche Rolle die einzelnen Bestandtheile der organi-„schen chemischen Verbindungen in denselben spielen, und „welchen relativen Werth sie einander gegenüber haben, „lässt sich nicht immer blos aus dem chemischen Verhalten „und ihren Bildungsweisen erkennen; es bedarf dazu ausser-„dem noch der sorgfältigen Vergleichung mit den einfacher „constituirten unorganischen Verbindungen, als deren Ab-„kömmlinge sie aufzufassen sind.“

Die modernen Strukturchemiker machen es sich leichter, und Baeyer hat es schon dahin gebracht, durch einen einzigen kleinen Versuch sich von der Natur des Isatogensäureäthers Kenntniss zu verschaffen:

„Erwärmt man“, fährt derselbe fort (s. oben), „eine wäss-„rige Lösung des Isatogensäureäthers mit Eisenchlorür „oder Eisenvitriol, so wird Indoxanthinsäureäther gebildet, „welcher durch die Ueberführung in die blaue Säure „nachgewiesen werden konnte. Hierdurch wird es nun „möglich, die Formel des Isatogensäureäthers in einen „äusserst einfachen Zusammenhang mit der des Indoxan-„thinsäureäthers zu bringen, wie folgende Zusammenstel-„lung zeigt:

$$C_6H_4\begin{array}{l} / CO{-}C{-}CO_2C_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ \backslash N{-}{-}O \end{array} \qquad\qquad C_6H_4\begin{array}{l} / CO.COH.CO_2C_2H_5 \\ \quad / \\ \backslash NH \end{array}$$

Isatogensäureäther — Indoxanthinsäureäther.

Dieser Satz ist lehrreich für den, welcher wissen will, wie Baeyer es anfängt, die chemische Constitution einer von ihm bearbeiteten Verbindung zu erforschen, und welcher nicht glauben mag, dass Baeyer an sich, als Chemiker, die allerbescheidensten Ansprüche macht, dass er sich durch ein Minimum seiner Experimentirkunst befriedigt fühlt.

Wie nach Baeyer's früheren Leistungen zu erwarten stand, sind es auch hier nicht klare Vorstellungen, nicht chemische Begriffe, welche ihn leiten, sondern wieder nur Formeln, richtiger: Formelbilder, mit denen er mechanisch hantirt. Ihm genügt ein kleines Experiment, ein vereinzelter Versuch zur vermeintlichen Ermittelung der chemischen Constitution einer complicirt zusammengesetzten Verbindung, von deren Zusammensetzungsweise wir in Wirklichkeit und trotz Baeyer's Versicherung, über ihre Natur Aufschluss gewonnen zu haben, bis heute Nichts wissen.

Nein, so leicht, wie Baeyer vermeint, lässt die Natur uns ihre Geheimnisse nicht ablauschen. Ich möchte nicht forschender Chemiker sein, es würde mich langweilen, das sein zu sollen, wenn das zur Zeit höchste Ziel der Chemie, die Erforschung der Constitution ihrer Verbindungen so leicht, wie Baeyer zu meinen scheint, uns zugängig wäre.

Ich habe über 12 Jahre unermüdlichen Forschens und Suchens nach experimentellen Beweisen gebraucht, um die chemische Constitution einer der einfachst zusammengesetzten organischen Verbindungen, der Essigsäure, zu ermitteln, um meine Vorstellungen von ihrer Constitution, d. h. ihren näheren Bestandtheilen, den Functionen, welche diese darin haben, und von ihren Beziehungen zur Kohlensäure befestigen, sie als Methylcarbonsäure zu charakterisiren; Baeyer vermeint die Constitution, sogar die Natur einer sehr complicirt zusammengesetzten Verbindung, des Isatogensäureäthers, durch den erwähnten einen Versuch im Handumdrehen ermittelt zu haben.

Anstatt aber mit klaren Worten zu sagen, wie er sich den Isatogensäureäther constituirt denkt (das vermag er nicht), lässt er uns nur ein (wie ich es unlängst an einer anderen Stelle genannt habe) Formel-Gaukelspiel sehen, und blendet damit junge wie ältere Chemiker, deren Leistungsfähigkeit über das Spielen mit Formelbildern eben auch nicht hinausgeht.

Baeyer fährt fort, an jene beiden Formelbilder anknüpfend:

„Es wird hiernach in dem Isatogensäureäther eine „Gruppe $\underset{O}{\overset{N-C}{\vee}}$ angenommen, welche sich von der Azoxy- „gruppe $\underset{O}{\overset{N-N}{\vee}}$ nur durch die Vertretung eines Stick- „stoffatoms durch ein Kohlenstoffatom unterscheidet, und „die ich deshalb „Carbazoxygruppe“ benennen will.“

Der Satz: „es wird hiernach in dem Isatogensäureäther eine Gruppe $\underset{O}{\overset{N-C}{\vee}}$ angenommen“ klingt so, als sei es selbstverständlich, dass nunmehr die Chemiker mit ihm (Baeyer) in dem Isatogensäureäther jene sog. Gruppe annehmen. Er hat aber doch wohl bloss sagen wollen: „Ich nehme hiernach ... an“ etc.

Von dem bei den modernen Chemikern darum so beliebten Worte: Gruppe, weil man sich Alles dabei denken kann, und weil dasselbe geeignet ist, dem Schreiber die Wiedergabe unklarer Vorstellungen durch unklare Worte mit Bild zu erleichtern, verschmäht auch Baeyer nicht, hier unbeschränkten Gebrauch zu machen.

Ich bin ausser Stande, zu verstehen, was ich mir unter: Gruppe $\underset{O}{\overset{N-C}{\vee}}$ vorstellen soll, welche sich „von der sog. Azoxygruppe $\underset{O}{\overset{N-N}{\vee}}$ nur durch die Vertretung eines Stickstoffatoms durch ein Kohlenstoffatom unterscheidet.“ [1]) Das Papier ist eine geduldige Substanz, und die darauf gemalten Formelbilder erheben auch keinen Widerspruch gegen Missbrauch, aber dem sie betrachtenden kritischen Auge will doch nicht einleuchten, dass hier der Stickstoff durch Kohlenstoff soll substituirt werden können, eben so wenig, wie etwa die folgerichtige Annahme der Existenz eines Stickoxyduls $\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}O$,

---

[1]) Der moderne Strukturchemiker hält Nichts für unmöglich; er schreckt auch vor den kühnsten Hypothesen nicht zurück!

in welchem beide Stickstoffatome durch Kohlenstoff ersetzt sind: $\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}O$, oder eines Cyans: CN.CN, welches auf gleiche Weise den Stickstoff durch Kohlenstoff substituirt enthält, von der Zusammensetzung: CC.CC!

„Bei der Bildung des Indoxanthinsäureäthers", sagt Baeyer weiter, „wird der Sauerstoff" (welcher? die Verbindung enthält vier Atome Sauerstoff) „durch den hinzu- „tretenden Wasserstoff unter gleichzeitiger Bildung einer „Imidó- und einer Hydroxylgruppe[1]) von dem Stickstoff „losgelöst."

Woher weiss das Baeyer so genau? Das will doch bewiesen sein! Die Wahrnehmung, dass der Isatogensäureäther, durch Einwirkung von Alkalien, Azobenzoësäure, der Indoxanthinsäureäther: Amidobenzoësäure liefert, ist ganz interessant, aber doch kein Beweis.

Die modernen Chemiker halten eben nicht viel von Beweisen, sie begnügen sich damit, Behauptungen auszusprechen, und verlangen, dass dieselben für Orakelsprüche gehalten werden.

Baeyer liefert durch diese neueste Mittheilung: „über die Verbindungen der Indigogruppe" auf's Neue den Beweis,

---

[1]) Wieder das Zauberwort: „**Gruppe**"! Warum nicht einfach: Imid und Hydroxyl? — Antwort: Das würde gegen die von Kekulé ausgegebene Geheim-Parole verstossen, welche ohngefähr lautet: ‚Radikale sind von mir in Gnaden zwar wieder angenommen, aber Ihr müsst thunlichst vermeiden, das Kind mit kurzem rechten Namen zu nennen. „Amidgruppe" erinnert weniger an die verhasste Radikaltheorie, welche wir leider nicht entbehren können, als das kurze, unzweideutige Wort: „Amid". Deshalb nenne auch Niemand das Formyl bei seinem rechten Namen, sondern man gebrauche lieber die weniger radikale, unbestimmtere Bezeichnung: **Aldehydrest.** — Ueberhaupt verdecke man den Mangel an klaren Vorstellungen und chemischen Begriffen geschickt durch möglichst unbestimmte vieldeutige Worte. Am wenigsten dürft Ihr das Radikal: HO, Hydroxyl nennen, welches Laurent und ich, im fatalen Vorurtheil befangen, einst unbesonnen verhöhnten. Das Wort: „Hydroxylgruppe" klingt unverfänglicher, auch unbestimmter!"

dass er ein guter Experimentator, im Uebrigen aber bloss Empiriker ist, und dass ihm zur wissenschaftlichen Bearbeitung und gar zur Lösung chemischer Fragen ganz der Sinn und die Begabung fehlen. In Kekulé's Schule gross geworden, vermag er, wie dieser, nicht klar chemisch zu denken, nur Formelbilder zu handhaben. —

Was Liebig einst von Laurent und dessen Formeln resp. Formelrecepten sagte, passt ganz auch auf Baeyer.

„Ich mache mich anheischig," sagt Liebig[1]), aus „irgend einer beliebigen Formel alle denkbaren organi- „schen Verbindungen zu construiren, ohne gegen die Grund- „sätze zu fehlen, welche Laurent für seine Theorie aufge- „stellt hat, wenn er mir hier und da erlaubt, ein einzelnes „Wasserstoffatom oder zwei, wenn ich es für nöthig finde, „zuzusetzen[2]) oder hinwegzuschneiden."

„Die ganze Theorie des Herrn Laurent ist, wie man „sieht, ein willkürliches Spiel mit Begriffen und Formeln, „denen er eine Bedeutung beilegt, die sie nicht besitzen, sie „ist aus einer völligen Unwissenheit in den Prin- „cipien einer wahren Naturforschung hervorge- „gangen."

H. Kolbe.

---

[1]) Annalen der Chemie (Pharmacie) Bd. 25, S. 16 u. 18.

[2]) Baeyer besorgt das Zusetzen von zwei Wasserstoffatomen zu seinem Isatogensäureäther selbst, und zieht daraus jene wunderbare Folgerung.

Ueber die Bromadditionsprodukte der Crotonsäuren und der Methacrylsäure;

von

Dr. Carl Kolbe.

Die beiden sogenannten Crotonsäuren, die feste normale, und die flüssige Isocrotonsäure, sowie die isomere Methacrylsäure sind seit ihrer Entdeckung öfter Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen und namentlich in der letzten Zeit mehrfach auf ihr Verhalten gegen Halogenwasserstoff aufmerksam geprüft worden.

So haben zuerst Hemilian[1]) und bald darauf Alberti[2]) die beiden Crotonsäuren in dieser Beziehung untersucht, und später hat dann Engelhorn[3]) auch die Methacrylsäure einer näheren Betrachtung daraufhin unterzogen.

Alle jene Versuche, welche in der Hoffnung angestellt waren, Aufklärung über die Constitution der erwähnten Säuren zu erhalten, haben indessen kein vollkommen befriedigendes Resultat geliefert. Zwar weiss man, dass die Crotonsäuren zur normalen Buttersäure, die Methacrylsäure zur Isobuttersäure in nächster Beziehung stehen, aber ob die für die Crotonsäuren aufgestellten Formeln den richtigen Ausdruck für ihre Constitution bieten, ist doch wohl immer noch eine offene Frage, und ebenso lassen sich die bisher bezüglich der Methacrylsäure beobachteten Thatsachen, namentlich die Bildung von β-Bromisobuttersäure durch Einverleibung der Elemente von Bromwasserstoff, sowohl durch die von Frankland, als durch die von Fittig aufgestellte Ansicht erklären.

Frankland[4]), welcher die Methacrylsäure aus Oxyisobuttersäure durch Entziehung von Wasser erhalten hatte,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **174**, 322.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **1876**, S. 1194.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **200**, 65.
[4]) Das. **136**, 12.

fasste dieselbe als *α*-Methylacrylsäure auf und gab dieser Vorstellung folgenden symbolischen Ausdruck:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\text{-}COOH. \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

Das chemische Verhalten der Methacrylsäure lässt jedoch noch eine andere Deutung ihrer Constitution zu. Ihre Neigung, sich zu polymerisiren, ihr leichter und glatter Uebergang in Isobuttersäure, wodurch sie sich so wesentlich von den beiden isomeren Crotonsäuren unterscheidet, sowie endlich ihre Bildung aus Citrabrombrenzweinsäure machten es wahrscheinlich, dass, wie in der Citraconsäure, so auch in der Methacrylsäure ein Kohlenstoffatom zweiwerthig fungire, dass dasselbe zwei freie Valenzen habe, welche Vorstellung Fittig[1]) durch die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{-}COOH \\ | \\ =CH \end{array}$$

zur Anschauung brachte.

Da es nicht möglich war, mit den bisher gesammelten Erfahrungen die eine oder die andere Ansicht zu begründen, so unternahm ich es, auf Veranlassung des Herrn Prof. Fittig, das Verhalten der Methacrylsäure gegen Brom, und die Eigenschaften der durch Vereinigung beider entstehenden Dibromisobuttersäure zu studiren, in der Hoffnung, vielleicht Thatsachen herbeizuschaffen, welche es ermöglichten, einen Einblick in die Constitution der Methacrylsäure zu erzielen.

Im Anschluss daran habe ich noch die Untersuchung der aus den Crotonsäuren durch Addition von Brom resultirenden Dibrombuttersäuren übernommen, um die bisher nur sehr spärlichen Notizen hierüber zu ergänzen.

Darstellung der Methacrylsäure.

Nach den Versuchen von Engelhorn[2]) verwandelt sich die Bromisobuttersäure durch Behandeln mit Barythydrat

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 188, 103.

[2]) Das. 200, 68.

nicht vollständig in Oxyisobuttersäure, sondern sie erleidet dabei theilweise eine Spaltung in Bromwasserstoffsäure und Methacrylsäure. Da nicht weniger als 38 pCt. der Bromisobuttersäure eine derartige Spaltung erleiden sollen, so schien jenes Verhalten ein geeignetes Verfahren an die Hand zu geben, grössere Mengen von Methacrylsäure darzustellen. Zu dem Zwecke wurde Bromisobuttersäure, erhalten durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Isobuttersäure und Brom in zugeschmolzenen Röhren, in einem geräumigen Kolben mit Barythydrat in grossem Ueberschusse gekocht, nach Beendigung der Reaction die gebildete Methacrylsäure durch Salzsäure frei gemacht, und die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Dieselbe wurde unter jeweiliger Ersetzung des verdampften Wassers so lange fortgesetzt, bis keine Säure mehr überging, das Destillat darauf mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, und das Kalksalz zur Trockne verdampft. Die erhaltene Menge desselben war aber ganz ausserordentlich gering, und auch bei weiteren Versuchen, die Methacrylsäure auf diese Weise darzustellen, konnte niemals, trotz der grössten Vorsicht, eine bessere Ausbeute erreicht werden. Die Ursache dieses negativen Ergebnisses wurde bald erkannt in dem Auftreten einer festen, weissen, amorphen Substanz, welche sich in dem Destillationsgefäss abschied, sobald Salzsäure, wenn auch noch so verdünnte, zugesetzt wurde, um die Säure aus dem Barytsalze frei zu machen. Diese amorphe Masse erwies sich als das Polymerisirungsprodukt der Methacrylsäure, welches schon früher von Prehn[1]) aufgefunden und von Engelhorn[2]) näher untersucht worden ist. Nach deren Angaben besitzt die Methacrylsäure die Eigenschaft, sich zu polymerisiren, in hohem Grade. Für sich allein stehen gelassen, erleidet sie jene Umwandlung erst nach längerer Zeit, in Gegenwart von concentrirter Salzsäure jedoch erstarrt sie sehr schnell zur festen amorphen Substanz. Da ich bei allen Versuchen die Anwendung concentrirter Säure vermieden habe, so bleibt die Annahme nicht ausgeschlossen,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 188, 42.
[2]) Das. 200, 70.

dass schon während der Bildung des methacrylsauren Baryts aus der Bromisobuttersäure sich das Salz der polymerisirten Säure bildet. Dass in der That nicht nur die freie Säure, sondern auch ihre Salze die Fähigkeit besitzen, sich zu polymerisiren, zeigt das Verhalten des Kalksalzes, welches, frisch bereitet, beim Ansäuern die ganze Methacrylsäure als Oel abgab, dagegen nach etwa zweimonatlichem Stehen nur noch ungefähr die Hälfte lieferte, während der andere Theil sich in fester Form abschied.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, auf diese Weise Methacrylsäure zu erhalten, wurde ein anderer Weg zu ihrer Darstellung eingeschlagen. Am besten eignet sich dazu das Verfahren von Fittig und Prehn[1]), welches auf der Eigenschaft der Citrabrombrenzweinsäure beruht, durch Behandeln mit Alkalien unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und Kohlensäure in Methacrylsäure überzugehen. Das zur Darstellung von Citrabrombrenzweinsäure verwandte Citraconsäureanhydrid wurde nach der Angabe von Fittig bereitet und darauf mit dem $1^1/_2$—2fachen Volumen bei 0^0 gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen. Schon nach wenigen Tagen erstarrte die Lösung zu einer Masse von harten, glänzenden Krystallen der Citrabrombrenzweinsäure, welche nach dem Absaugen direct auf Methacrylsäure verarbeitet wurde. Um diese zu erhalten, braucht man die Citrabrombrenzweinsäure nur kurze Zeit mit überschüssigem kohlensauren Natron aufzukochen und darauf die Flüssigkeit, nach Zusatz von Salzsäure, so lange zu destilliren, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagirt. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, das Kalksalz zur Trockne verdampft und in einem engen langen Reagensglas mit mässig concentrirter Salzsäure (gleiche Volume Wasser und Säure) übergossen. Die Methacrylsäure schied sich vollständig als leichtes Oel auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, von welcher sie schnell abgehoben und direct zur Bereitung der Dibromisobuttersäure verwandt wurde.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 188, 42.

Darstellung der Dibromisobuttersäure.

Zu einer in einem Kölbchen abgewogenen und in Schwefelkohlenstoff gelösten Menge von Methacrylsäure wurde nach und nach unter häufigem Umschütteln und guter Abkühlung die berechnete Menge von Brom, welches gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst war, zugetröpfelt. Im Anfang verschwand die Farbe des Broms sofort, später langsamer, und zuletzt entfärbte sich die Flüssigkeit gar nicht mehr. Bromwasserstoff trat nicht, oder nur in ganz verschwindender Menge auf. Nach 24stündigem Stehen in einem verschlossenen Gefäss wurde dessen Inhalt in eine offene niedrige Schale gegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Dabei schied sich das Dibromid in grossen langen Prismen aus, welche, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, bei 48° schmolzen. Von der Reinheit der erhaltenen Verbindung überzeugten mich folgende Brombestimmungen:

I. 0,2384 Grm. Säure gaben 0,3673 Grm. AgBr.
II. 0,2814 „ „ „ 0,4295 „ „

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_4	48	19,51	—	—
H_6	6	2,44	—	—
O_2	32	13,00	—	—
Br_2	160	65,04	65,56	64,92
	246	99,99		

Verhalten der Dibromisobuttersäure gegen Wasser.

Zur Zersetzung des Dibromids wurde 1 Theil desselben mit 10 Thln. Wasser in einem Kolben übergossen und, da in der Kälte keine Einwirkung stattfand, am Rückflusskühler erhitzt. Beim Sieden der Flüssigkeit trat unter heftiger Kohlensäureentwickelung eine Zersetzung der Säure ein, und zugleich machte sich ein eigenthümlicher, an Aldehyd erinnernder Geruch bemerkbar. Die anfänglich gehegte Vermuthung, dass sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet haben könnten, erwies sich bald als irrthümlich, denn

Brom, durch welches das Gas geleitet worden war, löste sich hernach vollständig in Natronlauge auf, und auch in ammoniakalischer Silberlösung bewirkte das Gas keine Fällung. Da der am Ende des Kühlapparates auftretende Geruch indess befürchten liess, dass die heftig entweichende Kohlensäure flüchtige Substanzen mit sich fortreissen könnte, so wurde bei späteren Versuchen zur Vermeidung jeglichen Verlustes am Ende des Kühlers ein mit Wasser gefüllter Liebig'scher Kaliapparat angebracht.

Als mit dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung die Reaction ihr Ende erreicht hatte, wurde mit dem Kochen aufgehört. Die Flüssigkeit, welche ganz farblos geblieben war, und in der sich reichliche Mengen von Bromwasserstoffsäure nachweisen liessen, hatte einen durchdringenden, erstickenden Geruch angenommen, welcher an den charakteristischen Geruch des Propionylaldehyds erinnerte.

Zur Untersuchung der Zersetzungsprodukte wurde, nach Vereinigung des Inhalts des Kaliapparates mit demjenigen des Kolbens, zunächst ein kleiner Theil, ungefähr 15 Ccm. von der Lösung abdestillirt und das saure Destillat mit Soda neutralisirt, darauf das Ganze nochmals destillirt, bis ungefähr die Hälfte übergegangen war, und dann das Uebergegangene mit geglühter Potasche übersättigt. Dabei schied sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel ab, welches abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Die Quantität desselben war aber so gering, dass sie zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte. Ich werde weiter unten auf diesen Körper, welcher auf andere Weise in etwas grösserer Menge entsteht, zurückkommen.

Da sich herausgestellt hatte, dass bei der Reaction eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure entstanden war, so wurde die nach dem Abdestilliren des eben erwähnten Oels zurückgebliebene Flüssigkeitsmenge weiter der Destillation unterworfen, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagirte. Das aus dem Destillate mittelst kohlensauren Kalks dargestellte Kalksalz krystallisirte nach dem Eindampfen beim Erkalten in feinen, zu Warzen vereinigten Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem viel leichter löslich waren.

Dasselbe Verhalten zeigte auch die freie Säure. In wenig heissem Wasser aufgelöst, krystallisirte sie daraus in langen weissen Nadeln, welche bei 63° schmolzen. Eine Prüfung auf Brom ergab die Anwesenheit desselben, und so konnte es, da alle Eigenschaften der Säure dafür sprachen, nicht zweifelhaft sein, dass sie mit der aus Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure entstehenden Brommethacrylsäure identisch sei. Nach den Untersuchungen von Fittig und Krusemark[1]) erhält man jedoch bei der Zersetzung der Mesadibrombrenzweinsäure zwei isomere Brommethacrylsäuren, welche sich nur wenig durch ihren Schmelzpunkt, wohl aber durch die verschiedene eigene Löslichkeit, sowie auch namentlich durch die der Kalksalze unterscheiden. Zudem krystallisirt das Salz der schwerer löslichen Säure mit 3 Molekülen Wasser, während das andere deren nur 2 enthält.

Die ausserordentlich geringe Menge von Brommethacrylsäure, welche ich aus der Dibrombuttersäure erhalten hatte, machte ein näheres Eingehen auf dieselbe nicht möglich. Um aber wenigstens zu untersuchen, welche von den beiden isomeren Säuren sich gebildet hatte, so wurde das Kalksalz dargestellt und davon eine Wasser- und Kalkbestimmung gemacht.

0,1308 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0170 Grm. Wasser und gaben 0,0417 Grm. SO_4Ca.

Berechnet.			Gefunden.
C_8	96	22,75	—
H_8	8	1,89	—
Br_2	160	37,91	—
O_4	64	15,16	—
Ca	40	9,48	9,32
$3H_2O$	54	12,79	12,99
	422	99,98	

Aus diesen Zahlen erhellt, dass das analysirte Kalksalz dasjenige der gewöhnlichen Brommethacrylsäure ist, deren Entstehung aus der Dibromisobuttersäure sich aus folgender Gleichung ergiebt:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 206, 1.

$$C_3H_5Br_2COOH = C_3H_4BrCOOH + HBr.$$

Zur Untersuchung der etwa entstandenen nicht flüchtigen Verbindungen wurde die Flüssigkeit, welche nach dem Abdestilliren der Brommethacrylsäure zurückgeblieben war, auf ein kleines Volum eingedampft und dann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb in ziemlich beträchtlicher Menge eine gut krystallisirende Säure, welche sich nicht in Schwefelkohlenstoff noch in Chloroform, wohl aber in heissem Benzol auflöste, woraus sie beim Erkalten in feinen, zu Gruppen vereinigten weissen Nadeln anschoss. Der Schmelzpunkt dieser als bromhaltig befundenen Säure lag bei 100°—101°. Die Elementaranalyse und Brombestimmungen ergaben Zahlen, welche auf eine Säure von der Zusammensetzung $C_4H_7O_3Br$ genau passten.

I. 0,2545 Grm. Säure gaben 0,2524 Grm. CO_2 u. 0,0991 Grm. H_2O.
II. 0,2742 „ „ „ 0,2743 „ „ „ 0,100 „ „
III. 0,1821 Grm. Substanz gaben 0,1784 Grm. CO_2 und 0,0632 Grm. H_2O.
IV. 0,2527 Grm. Säure lieferten 0,2552 Grm. AgBr.
V. 0,2611 „ „ „ 0,2675 „ „

Berechnet für $C_4H_7O_3Br$.			Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_4	48	26,23	27,03	27,24	26,30	—	—
H_7	7	3,82	4,32	4,04	3,84	—	—
Br	80	43,72	—	—	—	42,97	43,58
O_3	48	26,23	—	—	—	—	—
	183	100,00					

Analyse I, II und IV waren mit einer Substanz angestellt, welcher noch eine ganz geringe Menge einer Verunreinigung anhaftete, die erst nach vielfachem Umkrystallisiren ganz entfernt werden konnte, und die auch anfänglich einen etwas niedriger liegenden Schmelzpunkt beobachten liess. Ich komme auf diese Verunreinigung weiter unten (S. 381) zurück.

Wie man sieht, entsprechen die gefundenen Zahlen genau einer Säure von der Zusammensetzung der Bromoxybuttersäure, welche aus der Dibromisobuttersäure durch Austausch des einen Bromatoms gegen Hydroxyl entstanden ist.

$$C_3H_5Br_2COOH + H_2O = C_3H_5(OH)BrCOOH + HBr.$$

Versuche, Salze dieser Säure darzustellen, scheiterten daran, dass sie in Berührung mit Basen, schon bei gelindem Erwärmen, sich sofort unter Bildung von Brommetall zersetzt. Viel beständiger ist sie gegen Wasser. Erst nach längerem Kochen findet, wie an der Bildung von Bromwasserstoffsäure zu bemerken, eine allmähliche, aber nie vollständige Zersetzung statt.

Um zu erfahren, in welcher Richtung diese verlaufe, welche Körper dabei entstehen, namentlich auch, um zu untersuchen, ob die Bromoxysäure nur ein intermediäres Produkt bei der Entstehung des flüchtigen neutralen Körpers und der Brommethacrylsäure sei, wurde ein Theil der erhaltenen Säure, gerade so wie die Dibromisobuttersäure, am Rückflusskühler mit vorgelegtem Kaliapparat längere Zeit mit Wasser gekocht. Nach achtstündiger Dauer wurde das Kochen unterbrochen und ein kleiner Theil der Flüssigkeit abdestillirt. Auf Zusatz von entwässertem kohlensauren Kali zum Destillat schied sich keine Spur des neutralen Körpers ab, und eben so wenig hatte sich, wie die vollkommen neutrale Reaction des Destillates ergab, Brommethacrylsäure gebildet. Der eingeengte Rückstand gab, mit Aether ausgezogen, an diesen den grössten Theil der angewandten Säure wieder ab, jedoch war derselbe in noch höherem Grade als vorher durch eine schmierige schwarze Substanz verunreinigt.

Wenn durch diesen Versuch nun auch erwiesen ist, dass die Bromoxyisobuttersäure unabhängig von den beiden anderen Körpern, dem neutralen Oel und der Brommethacrylsäure, sich aus der Dibromisobuttersäure bildet, und für das Entstehen derselben ohne Bedeutung ist, so konnte andererseits doch nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden, in welcher Weise die Zersetzung, welche, nach dem Auftreten ziemlicher Mengen von Bromwasserstoffsäure zu urtheilen, doch eingetreten sein musste, verlaufen war. Analoge Verhältnisse, welchen wir später bei der aus Crotonsäure entstehenden Dibrombuttersäure begegnen werden, machen es wahrscheinlich, dass die Bromoxybuttersäure nur ein Zwischenprodukt bei der Bildung einer Dioxybuttersäure ist, und dass die Verunreinigung, welche der Bromoxysäure so hartnäckig anhaftet, auf

eine Beimengung von Dioxybuttersäure zurückgeführt werden muss.

Reduction der Bromoxyisobuttersäure durch nascirenden Wasserstoff.

Zur Untersuchung des Verhaltens der Bromoxyisobuttersäure gegen nascirenden Wasserstoff wurde sie in einer Flasche mit viel Wasser gelöst, und nach und nach unter guter Abkühlung ein grosser Ueberschuss von Natriumamalgam eingetragen. Von Zeit zu Zeit wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, um die Einwirkung der entstehenden Natronlauge zu verhindern. Als die Wasserstoffentwickelung völlig aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber abfiltrirt, mit Schwefelsäure übersättigt und auf ein kleines Volum eingedampft. Dieselbe gab an Aether eine in weissen Prismen krystallisirende Säure ab, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 78°—79° schmolz, und ganz die Eigenschaften der bekannten Oxyisobuttersäure hatte.

Eine Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0,2374 Grm. Subst. gaben 0,3998 Grm. CO_2 u. 0,1676 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_4	48	46,15	45,91
H_8	8	7,69	7,83
O_3	48	46,15	—
	104	99,99	

Um die Identität mit der Oxyisobuttersäure zu beweisen, wurde ihr Zinksalz dargestellt. Dasselbe war in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirte mit 2 Molekülen Wasser in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen vollkommen in Uebereinstimmung mit den Angaben über die Eigenschaften des oxyisobuttersauren Zinks, so dass also die Entstehung der Oxyisobuttersäure durch Reduction der Bromoxyisobuttersäure ausser Zweifel ist.

0,3446 Grm. des Zinksalzes verloren bei 100° getrocknet 0,0408 Grm. H_2O und gaben 0,0915 Grm. ZnO.

	Berechnet.		Gefunden.
C_8	96	31,27	—
H_{14}	14	4,56	—
O_6	96	31,27	—
Zn	65	21,17	21,21
$2H_2O$	36	11,72	11,83
	307	99,99	

Zersetzung der Dibromisobuttersäure durch kohlensaures Natron.

Zur Untersuchung des Verhaltens der Dibromisobuttersäure gegen Soda wurde ein Theil der Säure mit 10 Thln. Wasser in einem Kolben übergossen und darauf die berechnete Menge ganz reiner, entwässerter Soda zugesetzt, so dass auf 2 Mol. Säure 3 Mol. kohlensaures Natron kamen. Nach Aufhören der Kohlensäureentwickelung wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden, an welchem, wie bei der Zersetzung durch Wasser, wiederum ein mit Wasser gefüllter Kaliapparat angebracht war, um Verluste an flüchtigen Verbindungen zu vermeiden. Durch Erwärmen der Flüssigkeit im Wasserbade trat bei ungefähr 80° eine zweite heftige Gasentwickelung ein, welche erst nach Verlauf mehrerer Stunden aufhörte. Besondere Versuche ergaben auch hier, dass das entweichende Gas nur Kohlensäure war und keine Kohlenwasserstoffe beigemengt enhielt.

Nach Beendigung der Reaction und Vereinigung des Inhalts des vorgelegten Kaliapparates mit dem des Kolbens wurden genau so wie vorher etwa 15 Ccm. der Flüssigkeit abdestillirt, und diese, welche wiederum den erstickenden Geruch nach Propionylaldehyd besass, mit geglühter Potasche versetzt. Dabei schied sich eine ziemliche Menge einer Oelschicht auf der Oberfläche des Wassers ab, welche abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und mit der früher erhaltenen geringen Menge vereinigt wurde.

Schon in Berührung mit kohlensaurem Kali, und vollständig nach dem Trocknen, hatte die Substanz den Aldehydgeruch verloren, statt dessen den Geruch nach Aceton

angenommen. In der That zeigte sich bei der Destillation, dass die Hauptmenge aus Aceton und nicht aus dem isomeren Propionylaldehyd bestand. Zwar stellte sich das Thermometer zuerst einen Augenblick bei 48°, dem Siedepunkt des Propionylaldehyds, doch stieg es sehr rasch auf 58°, wo es bis gegen Ende constant stehen blieb; erst ganz zuletzt begann nochmals eine rasche Steigung der Quecksilbersäule bis über 120°.

Die bei 58° siedende Flüssigkeit wurde analysirt, wobei folgende Zahlen resultirten:

I. 0,1585 Grm. Subst. gaben 0,3504 Grm. CO_2 und 0,1588 Grm. H_2O.
II. 0,1393 „ „ „ 0,3087 „ „ „ 0,1388 „ „

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_3	36	62,07	60,31	60,44
H_6	6	10,34	11,10	11,05
O	16	27,58	—	—
	58	99,99		

Die Differenz der gefundenen und der berechneten Werthe rührt sehr wahrscheinlich noch von einer Spur Wasser her, welches trotz längeren Stehens der Flüssigkeit über Chlorcalcium nicht hat entfernt werden können. Wenn auch die Ergebnisse der Analysen nur annähernd auf die Zusammensetzung des Dimethylketons passen, so beweist doch der gefundene Siedepunkt, sowie die Eigenschaft des Körpers, sich mit saurem schwefligsauren Alkali sofort zu der bekannten krystallinischen Doppelverbindung zu vereinigen[1]), die Bildung des Acetons zur Genüge.

---

[1]) Durch diese Eigenschaft unterscheidet er sich von dem Propionylaldehyd, welches sich nach allen vorhandenen Angaben in saurem schwefligsauren Alkali nur auflösen soll, ohne Bildung eines krystallinischen Körpers. Dass indessen Propionylaldehyd, wenn auch nur in ganz geringer Menge, zu gleicher Zeit mit dem Aceton entstanden ist, geht hinlänglich aus dem unangenehmen, zu Thränen reizenden Geruch hervor, welcher anfänglich sich deutlich bemerkbar machte, aber nach Berührung der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali sofort verschwand. Durch die Potasche ist das Aldehyd wahrscheinlich in eine polymere Modification übergeführt worden; man wird wohl nicht fehl gehen, wenn man die bei der Destillation

Die Entstehung des Acetons erhellt aus folgender Gleichung:

$$C_3H_5Br_2COOH + H_2O = C_3H_6O + CO_2 + 2HBr.$$

Zur weiteren Untersuchung der bei der Zersetzung der Dibromisobuttersäure durch Soda etwa noch entstandenen Körper wurde die nach dem Abdestilliren des Acetons übrig gebliebene Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging auch jetzt wieder eine Säure über, aber in so verschwindender Menge, dass das aus ihr dargestellte Kalksalz nicht hinreichte, um eine Bestimmung davon zu machen. Doch darf man wohl annehmen, dass diese Säure dieselbe Brommethacrylsäure ist, welche bei der Zersetzung des Dibromids durch Wasser entsteht.

Nach vollständiger Entfernung der flüchtigen Säure wurde der Rückstand etwas eingedampft und mit Aether ausgezogen; es hinterblieb eine ölartige, zähflüssige Substanz, welche trotz mehrmaligen Behandelns mit Aether und selbst nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator nicht in fester Form erhalten werden konnte. Durch Behandeln mit Natriumamalgam erwies sie sich bromhaltig. In Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich, löste sie sich in heissem Benzol leicht auf, schied sich aber beim Abkühlen immer wieder in demselben zähen Zustande ab, und nur ein einziges Mal konnte zufälligerweise eine geringe Quantität in Krystallen erhalten werden, welche vollkommen denen der oben beschriebenen Bromoxybuttersäure glichen. Wahrscheinlich rührt der Mangel an Krystallisationsfähigkeit von einer grösseren Beimengung desselben Körpers her, dessen Gegenwart auch bei der durch Zersetzung des Dibromids mit Wasser erhaltenen Bromoxysäure zu bemerken war. Ob dieser Körper aber als eine Dioxyisobuttersäure aufgefasst werden kann, bleibt nur Vermuthung, da eine Isolirung desselben nicht möglich war.

---

des Acetons bei 120° übergehende Verbindung als ein derartiges Condensationsprodukt betrachtet. Ein näheres Studium derselben war bei deren geringer Menge unmöglich.

Wie sich aus den mitgetheilten Versuchen ergiebt, entstehen aus der Dibromisobuttersäure sowohl durch Behandeln mit Wasser, als mit Soda dieselben Produkte, nur hängt die Menge der sich bildenden Verbindungen davon ab, welches der beiden Zersetzungsmittel man anwendet. Denn während durch Kochen des Dibromids mit Wasser vorwiegend Bromoxybuttersäure entsteht, daneben noch Brommethacrylsäure und etwas Aceton nebst Propionylaldehyd, bildet sich Aceton in bedeutend grösserer Menge beim Behandeln des Dibromids mit kohlensaurem Natron, wogegen die Bromoxysäure etwas zurücktritt und die Brommethacrylsäure fast vollständig verschwindet.

Verhalten der Dibromisobuttersäure gegen Natronlauge.

Während das Dibromid gegen Wasser und Soda in der Kälte ziemlich beständig ist und erst beim Erwärmen eine Zersetzung erleidet, zeigt es gegen Natronlauge ein anderes Verhalten. Fügt man mässig concentrirte Natronlauge zu der Dibromisobuttersäure, so löst sich dieselbe unter Erwärmen darin auf. Um die Reaction zu vollenden, braucht man nur noch auf dem Wasserbade gelinde zu erwärmen. Dabei bemerkt man keine Gasentwickelung und eben so wenig den Geruch nach Aldehyd. Auf Zusatz von Salzsäure erstarrt plötzlich die ganze Masse breiartig. Ohne zu filtriren wurde darauf, nach Auflösen der Säure in viel Wasser, destillirt, und zwar unter zeitweiligem Ersetzen desselben so lange, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagirte. Die rückständige, mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit gab an diesen nichts mehr ab. Ausser einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure hatte sich demnach nichts weiter gebildet. Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt. Das so erhaltene Kalksalz krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser in den dem brommethacrylsauren Kalk eigenthümlichen, zu Warzen vereinigten Nadeln.

0,3140 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0404 Grm. Wasser und gaben 0,1017 Grm. SO_4Ca.

		Berechnet.	Gefunden.
Ca	=	9,48	9,52
3 H_2O	=	12,79	12,86

Die freie Säure krystallisirte in weissen Nadeln. Sie schmolz bei 63° und eine Brombestimmung erwies ihre Identität mit der Brommethacrylsäure.

0,2504 Grm. Säure lieferten 0,2839 Grm. AgBr.

		Berechnet.	Gefunden.
Br	=	48,48	48,16

Besonders mit dem Kalksalz angestellte Versuche ergaben, dass die Säure vollständig einheitlich, und dass ihr keine Spur der leicht löslichen Isobrommethacrylsäure beigemengt war. Das aus den letzten Mutterlaugen erhaltene Kalksalz zeigte durchaus die nämliche Krystallisation, und auch die hieraus erhaltene Säure erwies sich mit der zuerst erhaltenen identisch.

Um mit Sicherheit festzustellen, dass Brommethacrylsäure in der That das einzige Zersetzungsprodukt ist, wurde ein quantitativer Versuch angestellt. 5 Grm. Dibromisobuttersäure wurden, wie angegeben, mit Natronlauge behandelt, die Flüssigkeit nach dem Ansäuern destillirt, bis keine Säure mehr überging, und die erhaltene Säure in's Kalksalz übergeführt. Eingedampft und bei 100° getrocknet betrug die Menge desselben 3,6 Grm. Nach der Berechnung hätten 5 Grm. Dibromid 3,74 Grm. brommethacrylsauren Kalk liefern müssen. Hieraus erhellt, dass Dibrombuttersäure, mit Natronlauge zersetzt, quantitativ unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in Brommethacrylsäure übergeführt wird.

$$C_3H_5Br_2COOH + NaOH = C_3H_4BrCOOH + NaBr + H_2O.$$

Was nun die Frage betrifft, welche von den beiden für die Methacrylsäure aufgestellten Formeln den richtigsten Ausdruck für ihre Constitution bietet, so lässt sich eine Antwort leicht auf Grund der in vorstehender Untersuchung angeführten Thatsachen geben. Eine Methacrylsäure, welche nach der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \overset{|}{C}H\text{-}COOH \\ =\overset{|}{C}H \end{array}$$

zusammengesetzt ist, wird mit Brom voraussichtlich eine Dibrombuttersäure von dieser Constitution:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{-}COOH \\ | \\ CHBr_2 \end{array}$$

liefern. Die durch Austausch des einen Bromatoms gegen Hydroxyl resultirende Bromoxybuttersäure:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{-}COOH \\ | \\ CHBr(OH) \end{array}$$

würde dann durch nascirenden Wasserstoff nicht in die gewöhnliche bekannte Oxyisobuttersäure übergeführt werden, sondern in eine neue, bislang nicht dargestellte Säure[1]) von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{-}COOH. \\ | \\ CH_2(OH) \end{array}$$

Die Thatsache jedoch, dass aus der Dibromisobuttersäure eine Oxysäure erhalten wird, welche nach allen ihren Eigenschaften mit der aus Aceton, sowie aus Oxalsäure hervorgehenden Oxyisobuttersäure genau übereinstimmt, macht die Annahme zweier freier Valenzen in der Methacrylsäure unwahrscheinlich.

Nimmt man dagegen an, dass die Methacrylsäure, wie folgende Formel ausdrückt,

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\text{-}COOH, \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

constituirt sei, so erhellt, dass durch Addition von Brom zunächst die Dibromisobuttersäure:

---

[1]) Eine solche Oxysäure scheint überhaupt nicht zu existiren. Versuche von Engelhorn, dieselbe aus der β-Bromisobuttersäure darzustellen, scheiterten daran, dass sie im Moment des Entstehens, unter Abspaltung von Wasser, in Methacrylsäure übergeht.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CBr\text{-}COOH, \\ | \\ CH_2Br \end{array}$$

dass aus dieser die Bromoxysäure:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C(OH)\text{-}COOH \\ | \\ CH_2Br \end{array}$$

und endlich die Oxyisobuttersäure:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C(OH)\text{-}COOH, \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

hervorgeht, welche mit der Acetonsäure und Dimethoxalsäure identisch ist.

Dibrombuttersäure aus normaler Crotonsäure.

Die aus der normalen Crotonsäure durch Addition von Brom erhaltene Dibrombuttersäure ist schon früher Gegenstand der Untersuchung gewesen. Zuerst wurde sie von Körner[1]) dargestellt, welcher sie als eine schön krystallisirende, bei 90° schmelzende Substanz beschreibt. Durch Einwirkung von Alkalien wird nach ihm die Säure zersetzt, unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und Kohlensäure, in Monobromcrotonsäure und einen bromirten Kohlenwasserstoff. Ueber letzteren, welchen er nicht analysirt hat, äussert er nur Vermuthungen und hält ihn für Monobrompropylen.

In neuester Zeit ist die Untersuchung dieser Dibrombuttersäure von Michaël und Norton[2]) wieder aufgenommen worden; doch haben dieselben sich nur darauf beschränkt, ihr Verhalten gegen alkoholisches Kali zu prüfen, durch

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **137**, 233.

[2]) Amer. chem. Journ. **1880**, S. 11; Ber. Berl. chem. Ges. **1881**, S. 1202.

welches das Dibromid vollständig in Monobromcrotonsäure übergeführt wird.

Da indessen die Versuche von Körner noch der Ergänzung bedürfen, so habe ich die Dibrombuttersäure einer neuen Prüfung unterzogen.

Die Crotonsäure, welche ich zur Darstellung der Dibrombuttersäure verwandte, war von F. C. Kahlbaum in Berlin bezogen und erwies sich durch ihren Schmelzpunkt, welcher bei 72° gefunden wurde, als vollkommen rein.

Zur Bereitung des Dibromids wurde nicht der von Körner angegebene Weg, Uebergiessen der Crotonsäure mit Brom und Umkrystallisiren aus Aether, eingeschlagen, sondern das Verfahren von Michaël und Norton befolgt. welches darin besteht, die Crotonsäure der Einwirkung von Brom in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff auszusetzen. dasselbe Verfahren, welches auch zur Darstellung der Dibromisobuttersäure gedient hatte.

Die berechnete Menge Brom wurde unter guter Abkühlung langsam zugetröpfelt. Auch hier entfärbte sich die Lösung anfangs sehr rasch, später langsamer, bis die Farbe des Broms zuletzt gar nicht mehr verschwand. Auftreten von Bromwasserstoff wurde nicht bemerkt. Nachdem das Brom ungefähr 24 Stunden mit der Säure in einem verschlossenen Gefässe in Berührung gewesen war, wurde der Inhalt in eine flache Schale gegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Sehr bald schieden sich reichliche Mengen einer in grossen durchsichtigen Prismen krystallisirenden Säure ab. Diese Prismen, welche dem monosymmetrischen System angehören, zeigen einige Aehnlichkeit mit den Formen des Gypses. Nach dem Abpressen und nochmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff war die Säure vollkommen rein. Ihr Schmelzpunkt liegt nicht, wie Körner angiebt, bei 90°, sondern in Uebereinstimmung mit den Angaben von Michaël und Norton bei 87°.

Brombestimmung:

0,2114 Grm. Substanz gaben 0,1851 Grm. AgBr.

	Berechnet.		Gefunden.
C_4	48	19,51	—
H_6	6	2,44	—
O_2	32	13,00	—
Br_2	160	65,04	64,85
	246	99,99	

Zersetzung der Dibrombuttersäure mit Wasser.

1 Theil des Dibromids wurde in einem Kolben mit 10 Theilen Wasser übergossen und, da in der Kälte keine Einwirkung erfolgte, am Rückflusskühler gekocht. Beim Anwärmen des Gefässes ist grosse Vorsicht nöthig. Auf Zusatz von Wasser nämlich löst sich die Säure nicht auf, hat vielmehr die Eigenschaft, sobald sie in Berührung mit Wasser kommt, an den Wänden des Kolbens festzukleben, infolge dessen bei zu raschem Erhitzen das Glasgefäss leicht springt. Auch von warmem Wasser wird die Säure nur schwer gelöst. Sobald ihre Schmelztemperatur erreicht ist, wird sie ölig, und in diesem Zustande bleibt sie so lange, bis die Flüssigkeit siedet. Erst dann findet allmählich Lösung statt, und zu gleicher Zeit beginnt, wie an der heftigen Entwickelung von Kohlensäure zu bemerken, die Zersetzung. Bis zu deren Vollendung beansprucht diese Dibrombuttersäure viel längeres Kochen, als die Dibromisobuttersäure, und selbst nach mehrstündiger Dauer desselben scheidet sich beim Erkalten immer noch ein Theil des Dibromids als Oel aus.

Auch bei diesen Versuchen wurde, um Verluste an flüchtigen Verbindungen zu vermeiden, am oberen Ende des Kühlers ein mit Wasser gefüllter Kaliapparat angebracht. Ein eigenthümlicher, knoblauchartiger Geruch, welcher trotz dieser Vorrichtung noch immer zu bemerken war, liess vermuthen, dass sich Kohlenwasserstoffe, vielleicht Propylen oder Allylen, gebildet haben möchten. Indessen ergab eine Prüfung auf letzteres mittelst ammoniakalischer Silberlösung die völlige Abwesenheit desselben, wogegen beim Durchleiten des Gases durch Brom Entfärbung desselben eintrat, was auf die Gegenwart eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes schliessen

lässt. Deshalb wurde bei späteren Versuchen mit dem ersten Kaliapparat immer noch ein zweiter, mit Brom gefüllter, verbunden; indessen war die Menge des dabei entstehenden Bromids so gering, dass sie zur Untersuchung nicht ausreichte. Da durch Behandeln der Dibrombuttersäure mit Soda die neue Verbindung in grösserer Menge entsteht, so werde ich auf dieselbe weiter unten zurückkommen.

Zur Untersuchung der anderen bei der Reaction aufgetretenen Zersetzungsprodukte wurde von der Flüssigkeit, in welcher sich viel Bromwasserstoffsäure nachweisen liess, zunächst wiederum ein kleiner Theil, etwa 15—20 Ccm., abdestillirt. Auf dem Boden des vorgelegten Gefässes sammelten sich einige Tropfen eines noch bromhaltigen Oeles, auf welches auch erst später zurückgekommen werden soll, da die durch Zersetzung des Dibromids mittelst Wasser erhaltene geringe Menge ein eingehendes Studium desselben nicht gestattete.

Die über den Oeltröpfchen befindliche Flüssigkeit, welche sauer reagirt, wurde abgehoben und mit der durch weitere Destillation erhaltenen Säure vereinigt. Das gesammte Destillat wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, auf ein kleines Volum eingedampft, mit Salzsäure versetzt und die freie Säure mit wenig Aether ausgezogen, nach dessen Verdunsten sie in kleinen weissen Nadeln zurückblieb. Zu ihrer Reinigung wurde sie aus Wasser umkrystallisirt. In kaltem Wasser schwer löslich, löst sie sich in heissem ziemlich leicht, und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen Nadeln. Ist die Säure jedoch in zu wenig Wasser gelöst worden, so scheidet sie sich zuerst als Oel ab, welches nach und nach zu Krystallen erstarrt, die dann immer noch etwas dunkel gefärbt erscheinen und einen erheblich tiefer liegenden Schmelzpunkt zeigen. Letzterer Umstand mag wohl für Körner die Veranlassung gewesen sein, die so erhaltene Monobromcrotonsäure mit der aus Citradibrombrenzweinsäure dargestellten Säure, der Monobrommethacrylsäure, für identisch zu halten. Ganz rein schmilzt die Säure bei 90°. Michaël und Norton geben 92° an.

I. 0,1690 Grm. Säure lieferten 0,1816 Grm. CO_2 u. 0,0419 Grm. H_2O.
II. 0,2284 „ „ gaben 0,2590 Grm. AgBr.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_4	48	29,09	29,28	—
H_5	5	3,03	2,72	—
Br	80	48,48	—	48,16
O_2	32	19,39	—	—
	165	99,99		

Die nach dem Abdestilliren der flüchtigen Säure zurückgebliebene Flüssigkeit wurde auf ein kleines Volum eingedampft und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb eine ölige, sauer reagirende Substanz, welche trotz mehrwöchentlichen Stehens unter dem Exsiccator nicht erstarren wollte und auch aus keinem anderen Lösungsmittel krystallinisch zu erhalten war. Auch Salze dieser bromhaltig befundenen Säure konnten nicht dargestellt werden, da sie sich in Berührung mit Basen schon bei gelindem Erwärmen, unter Abspaltung von Brommetall zersetzt. Eine Brombestimmung gab Zahlen, welche annähernd auf eine Säure von der Zusammensetzung der Bromoxybuttersäure passen. Sie ist also, gerade so wie die Bromoxyisobuttersäure, aus dem Dibromid durch Ersatz nur eines Bromatoms durch Hydroxyl entstanden.

$$C_3H_5Br_2COOH + H_2O = C_3H_5(OH)BrCOOH + HBr.$$

Die zur Brombestimmung angewandte Substanz war zuvor so lange unter dem Exsiccator getrocknet worden, bis ihr Gewicht constant blieb.

0,2724 Grm. Säure lieferten 0,1159 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_3H_5(OH)BrCOOH$.	Gefunden.
Br = 43,71	42,83

Versuche, die Säure durch längeres Kochen mit Wasser von den ihr noch anhaftenden Verunreinigungen zu befreien, waren vergeblich. Mit Aether ausgeschüttelt, blieb sie immer wieder in dem öligen Zustande zurück. Es ist bemerkenswerth, dass die Quantität der so wiedergewonnenen

Säure sich beträchtlich vermindert hat, und zwar um so mehr, je länger die Substanz der Einwirkung des siedenden Wassers ausgesetzt war.

Um zu ermitteln, was aus der verlorenen Menge der Bromoxybuttersäure geworden, welche Zersetzung sie erlitten hat, wurde sie genau wie die aus der Dibromisobuttersäure erhaltene Bromoxysäure in einem Kölbchen 8 Stunden lang mit Wasser am Rückflusskühler gekocht. Aus der Bildung grosser Mengen von Bromwasserstoffsäure ergab sich, dass das Wasser auf die Säure eingewirkt hatte; indessen war bei der Reaction keine Kohlensäure aufgetreten und eben so wenig war ein Geruch nach Kohlenwasserstoffen bemerkbar. Die beim Destilliren übergehende Flüssigkeit reagirte neutral; Bromcrotonsäure war also nicht gebildet. Nach dem Ausziehen mit Aether und Verdunsten desselben hinterblieb nur etwa die Hälfte der angewandten Säure, die andere Hälfte hatte demnach eine Zersetzung erlitten, deren Produkte sich nicht mit Aether ausschütteln liessen und sich also noch in der rückständigen Flüssigkeit befinden mussten. Vermuthlich war die Bromoxybuttersäure durch Austausch auch des zweiten Bromatoms gegen Hydroxyl in eine Dioxybuttersäure übergeführt worden.

Die Isolirung derselben war wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von Bromwasserstoffsäure mit ziemlicher Schwierigkeit verknüpft. Nach einigen vergeblichen Versuchen erwies sich folgender Weg als zweckmässig. Die nach dem Ausschütteln mit Aether zurückgebliebene Flüssigkeit wurde zunächst mit kohlensaurem Blei neutralisirt, von dem gebildeten Chlorblei abfiltrirt und eingedampft. Da jedoch eine kleine Spur von Brom, trotz langen Digerirens mit kohlensaurem Blei nicht entfernt werden konnte, so wurde das Bleisalz wieder aufgelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei und Entfernen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Kochen der Flüssigkeit wurde diese dann so lange mit Silberoxyd in Berührung gelassen, bis eine herausgenommene Probe die vollständige Abwesenheit von Brom ergab. Aus dem so erhaltenen Silbersalz wurde gleichfalls wieder mittelst Schwefel-

wasserstoffs die freie Säure dargestellt, und diese durch kohlensauren Baryt in ihr Barytsalz übergeführt. Dieses blieb nach dem Eindampfen als eine feste, spröde, nicht krystallisirbare weisse Masse zurück, welche bei gelindem Erwärmen zähflüssig wurde und Wasser verlor. Nach vollständigem Verluste desselben bei 120° wurde sie wieder fest und glasig. Eine mit einer solchen Substanz angestellte Bariumbestimmung gab folgende Zahlen:

0,2567 Grm. des Salzes lieferten 0,1597 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.		Gefunden.
C_8	96	25,60	—
H_{14}	14	3,73	—
O_8	128	34,13	—
Ba	137	36,53	36,58
	375	99,99	

Die Bromoxybuttersäure war also in der That durch Behandeln mit Wasser in Dioxybuttersäure umgewandelt worden, nach folgender Gleichung:

$$C_3H_5(OH)BrCOOH + H_2O = C_3H_5(OH)_2COOH + HBr.$$

Aus dem Barytsalz wurde die Säure durch genaues Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure frei gemacht. Nach dem Eindampfen blieb ein etwas gelb gefärbter Syrup zurück, aus welchem sich nach einiger Zeit kleine verfilzte Nadeln abschieden, welche sehr zerfliesslich waren und deren geringe Menge ein näheres Studium nicht gestattete.

Verhalten der Dibrombuttersäure gegen kohlensaures Natron.

Die Zersetzung des Dibromids mit Soda wurde unter den S. 379 bei der Dibromisobuttersäure beschriebenen Bedingungen vorgenommen. Nach Aufhören der Kohlensäureentwickelung wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und im Wasserbade erwärmt. Der Kühler war auch jetzt wieder an seinem oberen Ende mit zwei Kaliapparaten versehen, von welchen der erste Wasser, der zweite Brom enthielt.

Als die Temperatur des Wasserbades ungefähr 80° er-

reicht hatte, begann eine zweite heftige Entwickelung von Kohlensäure, welche sehr lange andauerte und zu deren Beendigung zuletzt auf freiem Feuer erhitzt werden musste. Als keine Gasblasen mehr auftraten, wurde die Flüssigkeit erkalten lassen, und dann der Inhalt des ersten Kaliapparates mit dem Inhalte des Kolbens vereinigt. Darauf wurde die Flüssigkeit destillirt. Mit den ersten Tropfen ging ein schweres Oel über, welches auch schon vorher im Kolben zu bemerken war, und welches denselben eigenthümlichen Geruch besass, wie das durch Zersetzen mit Wasser erhaltene Produkt. Nach Abdestilliren von ungefähr 15—20 Ccm. war alles Oel übergegangen. Dasselbe wurde von dem überstehenden Wasser befreit, mit dem durch frühere Zersetzungen erhaltenen vereinigt und über Chlorcalcium getrocknet. Sein Siedepunkt liegt constant zwischen 58°—59°.

Brombestimmung:

0,1756 Grm. Substanz lieferten 0,2718 Grm. AgBr.

	Berechnet.		Gefunden.
C_3	36	29,75	—
H_5	5	4,13	—
Br	80	66,11	65,83
	121	99,99	

Durch die Analyse wurde der Beweis für die Richtigkeit der Vermuthung Körner's geliefert, dass das erhaltene Oel Monobrompropylen sei, und zwar ist es β-Brompropylen, wie sich durch einen Vergleich mit der Siedetemperatur des aus Propylenbromür durch Einwirkung von alkoholischem Kali erhaltenen Bromids ergiebt, dessen Siedepunkt bei 59,5°—60° liegt, während das dabei gleichzeitig entstehende α-Monobrompropylen schon bei 48° siedet.

Die Bildung des Brompropylens erhellt aus folgender Gleichung:

$$C_3H_5Br_2COOH = C_3H_5Br + CO_2 + HBr.$$

Da die im zweiten, Brom enthaltenden Kaliapparat beobachtete Entfärbung der ersten Kugel das Entstehen eines ungesättigten Körpers wahrscheinlich machte, so wurde zu dessen Untersuchung das überschüssige Brom mit verdünnter

Natronlauge entfernt, das so in ziemlicher Menge abgeschiedene Oel mit dem aus früheren Zersetzungen erhaltenen vereinigt, mehrmals mit Wasser gewaschen und darauf mit Chlorcalcium versetzt. Nach vollständigem Trocknen wurde das Produkt destillirt. Fast die gesammte Menge desselben ging bei 200° über.

I. 0,4360 Grm. der Substanz gaben 0,2103 Grm. CO_2 und 0,0800 Grm. H_2O.

II. 0,2771 Grm. gaben 0,5545 Grm. AgBr.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_3	36	12,81	13,14	—
H_5	5	1,78	2,03	—
Br_3	240	85,40	—	85,16
	281	99,99		

Spricht schon der um 60° höher liegende Siedepunkt der Substanz gegen die Annahme einer Bildung von Propylenbromür (Siedep. 141,5°), so liefern jene Zahlen den weiteren Beweis dafür, dass der Körper kein solches ist, sondern ein durch directe Vereinigung des eben besprochenen Monobrompropylens mit Brom entstandenes Tribrompropan.

Dieses Tribrompropan ist schon früher von Reboul[1]) durch Einwirkung von Brom auf Monobrompropylen erhalten worden; die von ihm für dasselbe angegebene Siedetemperatur stimmt völlig mit der von mir beobachteten überein.

Die nach dem Abdestilliren des Monobrompropylens zurückgebliebene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt und so lange destillirt, bis keine Säure mehr überging. Der im Kolben befindliche Rückstand wurde etwas eingedampft und mit Aether ausgezogen, nach dessen Verdunsten, wenn auch in geringerer Menge, dieselbe schmierige, nicht krystallisirbare Substanz zurückblieb, welche auch durch Zersetzen des Dibromids mit Wasser erhalten und als eine Bromoxybuttersäure erkannt worden ist.

Die in dem Destillat enthaltene Säure wurde in ihr Kalksalz übergeführt und aus diesem, wie S. 388 angegeben,

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] 14, 481.

die Säure rein dargestellt. Sie schmolz bei 90° und zeigte alle Eigenschaften der Monobromcrotonsäure.

0,1742 Grm. Säure lieferten 0,1976 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_3H_4BrCOOH$.	Gefunden.
Br = 48,48	48,27

Die durch Zersetzen der Dibrombuttersäure mittelst Wasser oder kohlensauren Natrons erhaltenen Produkte sind hiernach identisch. In ersterem Falle entsteht in grösserer Menge Bromoxybuttersäure, im zweiten mehr Monobrompropylen, während von Monobromcrotonsäure sich in beiden Fällen gleiche Mengen bilden.

Ganz anders verhält sich die Dibrombuttersäure gegen Natronlauge, in welcher Hinsicht sie der Dibromisobuttersäure ähnelt. Auf Zusatz von mässig concentrirter Natronlauge findet eine beträchtliche Wärmeentwickelung statt, und nach kurzem Stehen auf dem Wasserbade ist die Reaction vollendet. Ein Geruch nach Brompropylen ist dabei nicht zu bemerken. Setzt man nach dem Abkühlen Salzsäure zu, so erstarrt die ganze Masse plötzlich zu einem Krystallbrei. Ohne zu filtriren wurde derselbe in viel Wasser gelöst und dann destillirt. Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, und aus dem so erhaltenen Kalksalze, wie vorher, die Säure rein dargestellt. Diese schmolz wiederum bei 90° und glich in jeder Beziehung der schon mehrfach erwähnten Monobromcrotonsäure. Der nach dem Abdestilliren der Säure gebliebene Rückstand wurde etwas eingedampft, dann mit Aether ausgezogen, gab jedoch an diesen nichts mehr ab. Unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure war also als einziges Zersetzungsprodukt Monobromcrotonsäure gebildet.

$$C_3H_5Br_2COOH + NaOH = C_3H_4BrCOOH + NaBr + H_2O.$$

Der Process war demnach in gleicher Weise verlaufen, wie, nach den Angaben von Michaël und Norton, bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Dibromid.

Die vorstehend beschriebenen Versuche waren gerade zum Abschluss gebracht, als in dem 1. Heft der diesjährigen

Berliner Berichte S. 49 eine kurze Notiz von Erlenmeyer und C. L. Müller erschien, welche über denselben Gegenstand handelte. Nach ihren Angaben soll die durch Behandeln der Dibrombuttersäure mit alkoholischem Kali entstehende Monobromcrotonsäure nicht eine einheitliche Säure sein, sondern ein Gemenge der α- und β-Verbindung. Sie haben die beiden Säuren vermittelst ihrer Kalisalze getrennt, von denen das eine in kaltem absoluten Alkohol leicht, das andere sehr schwer löslich war.

Um zu prüfen, ob auch die durch Zersetzung mittelst Wasser, Soda und Natronlauge erhaltene Monobromcrotonsäure aus den zwei isomeren Verbindungen bestehe, wurden die Versuche von Erlenmeyer und Müller mit der von mir erhaltenen Säure wiederholt. Jede der auf die drei verschiedenen Weisen dargestellten Säuren wurde durch genaues Neutralisiren mit kohlensaurem Kali in das Kalisalz übergeführt, und dieses, nach vollständigem Trocknen, mit absolutem Alkohol in der Kälte behandelt. Alle drei Salze lösten sich leicht darin auf; der geringe Rückstand, welcher nicht in Lösung ging, bestand aus einem nicht zu vermeidenden Ueberschuss an kohlensaurem Kali und gab, nach dem Ansäuern, an Aether keine Spur von Säure mehr ab. Die Monobromcrotonsäure war demnach völlig einheitlich.

Nach Erlenmeyer und Müller entsteht durch Einwirkung von Soda auf Dibrombuttersäure neben Brompropylen angeblich auch etwas Propionylaldehyd. Obgleich ich auf diese Verbindung, sowie auf Aceton von Anfang an meine Aufmerksamkeit gerichtet hatte, da es nahe lag, zu vermuthen, dass dieselben wie aus der Dibromisobuttersäure, so auch hier entstehen möchten, so ist es mir doch auf keine Weise gelungen, ihre Bildung bei jener Reaction nachzuweisen.

Das chemische Verhalten der vorstehend behandelten Dibrombuttersäure entspricht in vielen Beziehungen dem analog zusammengesetzter Verbindungen. Schon Körner hat darauf hingewiesen, dass nach den Angaben von Jaffé das Bromadditionsprodukt der Angelicasäure, auf gleiche Weise behandelt, neben Kohlensäure einen bromirten Kohlenwasser-

stoff, nämlich Brombutylen liefere, eine Zersetzungsweise, die den Säuren mit zwei Atomen Brom überhaupt ziemlich allgemein eigenthümlich ist. Es möge hier nur an das Verhalten der Dibromzimmtsäure und der Dibromhydroäthylcrotonsäure erinnert werden. Durch Zersetzen mit Soda entsteht aus ersterer Bromstyrol, aus der anderen Bromamylen.

Zu der Dibromhydroäthylcrotonsäure steht die Dibrombuttersäure auch sonst noch in sehr naher Beziehung, insofern nämlich jede dieser Säuren die Eigenschaft hat, beide Bromatome leicht gegen Hydroxyl auszutauschen, während sie sich andererseits auch ähnlich der Dibromzimmtsäure verhält und nur ein Bromatom gegen Hydroxyl austauscht, wodurch die der Phenylbrommilchsäure analoge Bromoxybuttersäure entsteht.

Dibrombuttersäure aus Isocrotonsäure.

Die zur Darstellung dieser Dibrombuttersäure verwandte Isobuttersäure wurde genau nach der Vorschrift von Geuther[1]) bereitet.

Das Produkt der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Acetessigäther wurde in viel Wasser gegossen und die so erhaltenen beiden isomeren Chlorcrotonsäuren durch Destillation mit Wasserdämpfen von einander getrennt. Die aus dem Destillat gewonnene Chlorisocrotonsäure wurde mit viel Natriumamalgam versetzt und so lange damit in Berührung gelassen, bis eine starke Wasserstoffentwickelung die Beendigung der Reaction anzeigte. Nach dem Abgiessen vom Quecksilber wurde die Flüssigkeit etwas eingedampft, darauf angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunsten desselben blieb die flüssige Isocrotonsäure zurück, welche nach längerem Stehen unter dem Exsiccator direct zur Bereitung der Dibrombuttersäure verwandt wurde.

Da die Isocrotonsäure bekanntlich die Eigenschaft hat, bei höherer Temperatur in die feste normale Crotonsäure überzugehen, so war davon abgesehen worden, die Isocrotonsäure mittelst Destillation zu reinigen, um sicher zu sein,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 3, 431.

dass sie keine Spur der normalen Crotonsäure beigemengt enthalte.

Die Einwirkung des Broms auf die so erhaltene Säure wurde, wie bei den anderen Versuchen, in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff vorgenommen. Auch hier verschwand die Farbe des Broms anfänglich sehr rasch, bald aber entfärbte sich die Flüssigkeit gar nicht mehr, und gegen Ende trat sogar geringe Entwickelung von Bromwasserstoffsäure auf. Nachdem die Säure zwei Tage in einem verschlossenen Gefässe mit Brom in Berührung gewesen war, wurde der Inhalt des Gefässes, bei dessen Oeffnen wiederum etwas Bromwasserstoff bemerkbar war, ausgegossen und verdunsten lassen. Nach Verflüchtigung des Schwefelkohlenstoffs blieb neben einer dicklichen Flüssigkeit ein schön krystallisirender Körper zurück, welcher nach dem Absaugen und Abpressen zwischen Fliesspapier aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt wurde, woraus er in denselben prächtigen, gypsähnlichen Prismen anschoss, welche die aus der normalen Crotonsäure entstehende Dibrombuttersäure auszeichnen. Da die Säure auch bei derselben Temperatur: 87°, schmilzt, wie jene, so konnte an der Identität beider nicht gezweifelt werden. Zum Ueberfluss wurde das so erhaltene Dibromid noch durch Natronlauge zersetzt, um zu sehen, ob sich dabei dieselbe Monobromcrotonsäure bildet. Die Einwirkung wurde genau so wie zuvor (S. 394) angegeben, vorgenommen, und die abdestillirte Säure mittelst des Kalksalzes gereinigt. Die Säure schmolz wiederum bei 90° und erwies sich durch alle ihre Eigenschaften als Monobromcrotonsäure.

Die zähe Flüssigkeit, welche bei der Darstellung des Dibromids erhalten wurde, konnte auch durch längeres Stehen unter dem Exsiccator nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Ihre geringe Menge machte eine Untersuchung nicht möglich.

Die Ergebnisse der in vorstehender Abhandlung mitgetheilten Versuche sind, kurz zusammengefasst, folgende:

1) Die aus der normalen und aus der Isocrotonsäure durch Addition von Brom erhaltenen Dibrombuttersäuren sind

identisch, während aus der Methacrylsäure eine isomere Verbindung, die Dibromisobuttersäure, entsteht.

2) Durch Zersetzen mit Wasser oder kohlensaurem Natron erhält man aus der Dibromisobuttersäure Aceton (neben etwas Propionylaldehyd), Brommethacrylsäure und Bromoxyisobuttersäure, dagegen aus der normalen Dibrombuttersäure: Monobrompropylen, Oxybrombuttersäure u. Dioxybuttersäure.

3) Durch Behandeln mit Natronlauge wird sowohl der normalen, als der Dibromisobuttersäure Bromwasserstoffsäure entzogen unter Bildung von Bromcrotonsäure resp. Brommethacrylsäure.

Vorstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Fittig im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Strassburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für den Rath und Beistand, welchen er mir bei dieser Arbeit hat zu Theil werden lassen, meinen wärmsten Dank aus.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen[1];

von

S. M. Jörgensen.

VI. Ueber die normalen Erythrochromsalze.

Erythrochromnitrat, $(HO).[Cr_2, 10NH_3].5NO_3, H_2O$.

Zur Darstellung werden 5 Grm. Rhodochlorid mit 50 Ccm. Wasser und 35 Ccm. verdünntem Ammoniak übergossen, wobei sich Alles zu dunkelblauer Flüssigkeit löst. Bei $^1/_4$- bis $^1/_2$ stündigem Stehen wird dieselbe tief carmoisinroth und enthält jetzt basisches Erythrochromchlorid. Versetzt man sie nun unter gutem Abkühlen mit 4 bis 5 Vol. verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,39 spec. Gew. + 3 Vol. Wasser), so scheidet sich fast alles Chrom als ein carmoisinrother, krystallinischer Niederschlag ab, der aus chlorhaltigem Erythrochromnitrat besteht. Der Niederschlag

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 25, 321 ff.

wird mit verdünnter Salpetersäure von der genannten Concentration decantirt, bis die obenstehende Flüssigkeit chlorfrei wird, was auffallend lange dauert; das Salz enthält aber dann noch Chlor, daher löst man es auf dem Filter in kaltem Wasser und lässt die Lösung in einen grossen Ueberschuss verdünnter Salpetersäure (1:2) einfliessen. Hierbei scheidet es sich wieder, und zwar chlorfrei, ab; es wird zuerst mit verdünnter Salpetersäure (1:3), dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft (im Dunkeln) getrocknet. So liefert Rhodochlorid reichlich sein gleiches Gewicht an Erythronitrat. — Da bei der ursprünglichen Darstellung von Rhodochlorid (durch Oxydation der ammoniakalischen Chromchlorürlösung, S. 329) reichlich Ammoniak zugegen ist, so wird ein Theil des gebildeten Rhodochlorids, besonders bei Anwendung nicht zu grosser Salmiakmengen, in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst bleiben und sich hier schnell in basisches Erythrochlorid umwandeln. Daher kann man unter solchen Verhältnissen auch Erythronitrat direct aus der oxydirten Flüssigkeit gewinnen; nur muss man hier wegen der grossen Menge anwesender Chloride 7 bis 8 Vol. verdünnter Salpetersäure von der genannten Stärke zusetzen und zwar unter gutem Abkühlen. Auf diese Weise habe ich sogar zuerst das Salz beobachtet und untersucht. Die Darstellung aus dem Rhodochlorid ist jedoch sowohl sicherer, als schneller und ausgiebiger.

Das lufttrockne Salz bildet ein carmin- bis carmoisinrothes Krystallpulver, das sich unter dem Mikroskop als aus Oktaëdern bestehend zeigt; dieselben sind jedoch gewöhnlich weniger gut ausgebildet und vielfach mit einander verwachsen. Es ist nicht sehr stabil und zersetzt sich bei längerem Liegen, auch in verschlossenen Gefässen und im Dunkeln. Im Verlauf einiger Wochen erleidet es indessen keine erkennbare Veränderung. Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz gegen 3 Proc. Wasser (gef. 2,71 und 2,90; enthält es 2 Mol. Wasser und verliert es das eine neben Vitriolöl, so berechnen sich 2,82); jedoch ändert das Salz dabei kaum das Ansehen. Bei 100° zersetzt es sich unter erheblichem Gewichtsverlust und wird zuerst dunkelgrün, dann fast

schwarz. Beim Glühen zersetzt es sich ziemlich heftig unter plötzlicher und massenhafter Entwickelung rother Dämpfe und hinterlässt ein schwarzgrünes, ungemein voluminöses Chromoxyd (etwa wie bei dem Rhodonitrat).

0,454 Grm. (neben Vitriolöl getr.) wurden mehrmals mit verdünnter Salzsäure verdampft. Der violette Rückstand hinterliess bei vorsichtigem Glühen an der Luft 0,1115 Grm. Cr_2O_3.

0,5192 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Barythydrat u. s. w. (S. 337) 0,492 Grm. $BaSO_4$, 43,92 Proc. N_2O_5 entsprechend.

Neben Vitriolöl.		Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	105	16,93	16,85
$2^1/_2$ N_2O_5	270	43,55	43,92

Das Erythronitrat löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser mit schön carmin- bis carmoisinrother Farbe. Beim Kochen der Lösung scheidet sich Chromoxydhydrat ab. Versetzt man die Lösung vor dem Kochen mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure, so wird dieser vollständigen Zersetzung vorgebeugt, das Salz geht aber dann beim Kochen in Roseochromnitrat über, welches mit Ferridcyankalium u. s. w. leicht nachzuweisen ist. In verdünnter Salpetersäure ist Erythronitrat unlöslich; in concentrirter löst es sich allmählich mit violetter Farbe. Bei längerem Stehen wird letztere Lösung bläulich und enthält jetzt salpetersaures Chromoxyd und salpetersaures Ammon. Kocht man festes Erythronitrat mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich Chloropurpureochromchlorid ab, jedoch nicht vollständig; die obenstehende Flüssigkeit ist violett gefärbt. In kaltem verdünnten Ammoniak ist das Salz mit prachtvoller und intensiver Carminfarbe sehr leicht löslich. Diese Lösung enthält basisches Erythrochromnitrat (vergl. S. 411) und liefert mit unterschwefelsaurem Natron schöne carmoisinrothe Krystalle von basischem Erythrodithionat (S. 412). In Weingeist ist Erythronitrat ganz unlöslich.

Die frisch und kalt bereitete wässrige Lösung des Erythronitrats verhält sich gegen Reagentien folgendermaassen:

Verdünnte Salpetersäure scheidet das Salz unverändert ab. Schon 1 Vol. verdünnter Säure von obiger Stärke (S. 398) erzeugt Niederschlag; bei 4 Vol. ist die oben-

stehende Flüssigkeit nur noch sehr schwach gefärbt. — Verdünnte Salzsäure ist ohne fällende Wirkung; mehrere Vol. concentrirter Säure fällen allerdings schon in der Kälte, jedoch nur unvollständig und nach längerem Stehen. Nach 24 Stunden ist der Niederschlag zwar sehr reichlich, besteht aber dann wesentlich aus Chloropurpureochlorid. — 2 Vol. conc. Bromwasserstoffsäure fällen sehr bald und nach 24 Stunden fast ganz vollständig. Der Niederschlag ist schön carmoisinroth, zeigt sich schon für das blosse Auge als Nadeln und besteht aus Erythrochrombromid. — Verdünnte Schwefelsäure fällt erst nach Zusatz von etwas Weingeist (vergl. Erythrosulfat). — Kieselflusssäure fällt sogleich und vollständig. Der Niederschlag ist rosenroth, setzt sich bald ab, erscheint aber auch bei 500facher Vergrösserung nicht krystallinisch.

Wasserstoffplatinchlorid (1:20) fällt nicht, selbst beim Stehen. Nach Zusatz von ganz wenig Weingeist scheidet sich aber ein sehr reichlicher, deutlich krystallinischer, chamois- bis hellchocoladenfarbener Niederschlag, der aus langen, dünnen Nadeln besteht. Die mit Wasserstoffplatinchlorid versetzte klare Lösung des Nitrats wird nach Zusatz von verdünnter Salzsäure, besonders beim Schütteln, gefällt. Der Niederschlag erscheint nicht homogen (vgl. weiter S. 408). Wird die Nitratlösung zuerst mit Wasserstoffplatinchlorid, dann mit Magnesiumsulfat versetzt, so scheidet sich beim Schütteln bald ein rother Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop als aus rothen, oftmals sechsseitigen und durch eine Pyramide begrenzten Nadeln bestehend erscheint.

Ferridcyankalium scheidet auch aus der ziemlich verdünnten neutralen Lösung beim Stehen sehr schöne, mehrere Millimeter lange, dunkelrothe Nadeln ab; aus der concentrirteren fällt beim Schütteln sehr bald ein schön rothbrauner, aus deutlichen, unter dem Mikroskop langen, dünnen Nadeln bestehender Niederschlag.

Ferrocyankalium erzeugt einen hell violettrothen, voluminösen, beim Stehen unter der Flüssigkeit allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag.

Quecksilberchlorid fällt nicht, ausser beim Zusatz

von etwas verdünnter Salzsäure; aber Natriumquecksilberchlorid, sowie Kaliumquecksilberbromid erzeugen voluminöse, blassviolettrothe Niederschläge von feinen Nadeln, und zwar so reichlich, dass auch verdünntere Lösungen dadurch erstarren.

Wasserstoffgoldchlorid ist ohne fällende Wirkung, selbst nach Zusatz von Salzsäure. Auch die Lösung des Erythrochlorids (aus dem Bromid und Chlorsilber bereitet) wird nicht durch Goldchlorid gefällt weder beim Stehen, noch durch Zusatz von wenig Salzsäure, noch durch Zusatz von viel Weingeist.

Zinnchlorür (in salzsaurer Lösung) fällt nicht Erythrochromchlorid (sic).

Festes Jodkalium, in reichlicher Menge zugesetzt, scheidet einen bräunlich rothen Niederschlag von kleinen, flachen, schief abgeschnittenen Nadeln ab.

Unterschwefelsaures Natron fällt nicht. Auch die weit concentrirtere, gesättigte Lösung des Bromids wird durch gesättigtes unterschwefelsaures Natron weder sogleich, noch beim Schütteln gefällt. Nach längerem (24stündigen) Stehen aber erscheinen ziemlich grosse, schöne carmoisinrothe Krystalle des normalen Erythrodithionats.

Pyrophosphorsaures Natron giebt einen hellviolettrothen, amorphen Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.

Chromsaures Kali fällt nicht, aber dichromsaures Kali giebt auch in ganz verdünnten Lösungen einen rothgelben Niederschlag, der beim Schütteln käsig-voluminös wird.

Erythrochrombromid, $(HO).[Cr_2, 10NH_3].Br_5, H_2O$.

Wird aus Rhodochlorid ganz wie Erythronitrat dargestellt, nur wird die roth gewordene Lösung statt mit verdünnter Salpetersäure, unter guter Abkühlung mit $1^1/_2$ bis 2 Vol. conc. Bromwasserstoffsäure gefällt. Hierbei wird fast alles Chrom als schön carmoisinrothes, krystallinisches Erythrochrombromid abgeschieden. Doch enthält der Niederschlag, auch nach langem Waschen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure (1:2) und dann mit Weingeist Spuren von

Chlor. Löst man aber das lufttrockne Salz in wenig kaltem Wasser (das Salz ist sehr leicht löslich) und versetzt die Lösung unter gutem Abkühlen mit 2 Vol. conc. Bromwasserstoffsäure, so wird es wieder, und zwar chlorfrei, fast vollständig abgeschieden. Die Fällungen und Auswaschungen, sowie das Trocknen sind bei künstlichem Lichte auszuführen. Da beide Fällungen fast vollständig sind, wird fast die volle theoretische Ausbeute erhalten.

Das Salz zeigt sich unter dem Mikroskop als aus langen, flachen, schief abgeschnittenen, oftmals zerklüfteten Nadeln bestehend. Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz allmählich alles Wasser und erleidet dann nur einen unerheblichen Gewichtsverlust bei 100°.

0,3671 Grm. (bei 100°, wo das lufttrockne 3,1 Proc. verlor) gaben 0,0818 Grm. Cr_2O_3.

0,4074 Grm. (neben Vitriolöl, wo das lufttrockne 2,91 Proc. verlor) lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,5555 Grm. AgBr (= 58,02 Proc. Br), welche in 0,4236 Grm. AgCl (= 57,97 Proc. Br) verwandelt wurden.

0,4844 Grm. (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0,0117, bei 100° noch 0,0018, und ergaben 0,1048 Grm. Cr_2O_3.

0,5329 Grm. (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0,0129 Grm. und verbrauchten nach Kochen mit Natron u. s. w. 37,0 Ccm. 1/10 normaler Silberlösung.

0,5100 Grm. (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0,0148 Grm. und ergaben 86,6 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 764,7 Mm. u. 14,3°.

Wasserfrei.	Rechnung.		Gefunden.				
10 N	140	20,23	—	—	—	—	20,20
2 Cr	105	15,17	15,29	—	15,27	—	—
5 Br	400	57,80	—	58,00	—	58,00	—
Rechn. f. $1H_2O$ im lufttr.	18	2,53	3,10	2,91	2,79	2,52	2,90

Das neben Vitriolöl getrocknete Salz ist noch leicht in Wasser löslich und zeigt die Reactionen der Erythrosalze (u. A. den schönen, krystallinischen Niederschlag mit Ferridcyankalium); es löst sich mit rother Farbe in Ammon, und diese Lösung giebt mit unterschwefelsaurem Natron basisches Erythrodithionat (S. 412). Aber nach 24stündigem Erhitzen auf 100° geht das neben Vitriolöl getrocknete Salz ohne erheblichen Gewichtsverlust (vergl. oben bei den Analysen) in

Rhodochrombromid über, ist daher viel schwerer löslich in Wasser geworden und zeigt alle Reactionen des letztgenannten Salzes. Diese merkwürdige Umbildung ist eine fast absolut vollständige. Indessen entsteht immer eine ganz geringe Menge Chromoxychlorid als Pseudomorphosen nach dem Erythrobromid. Von der Bildung dieser Verbindung rührt sicherlich der geringe Gewichtsverlust her, welchen das über Vitriolöl getrocknete Erythrobromid bei 100° erleidet. Ob aber die Bildung des Chromoxychlorids von einer Verunreinigung des Erythrobromids herrührt, hat sich nicht nachweisen lassen. Jedenfalls kann eine solche nur sehr wenig betragen.

Das Erythrobromid löst sich im Gegensatz zu dem isomeren Rhodobromid äusserst leicht in kaltem Wasser, mit tief carmoisinrother Farbe und neutraler Reaction. Die Lösung zeigt in allem Wesentlichen die Reactionen des Nitrats. Jedoch wird sie sehr bald und fast vollständig durch Wasserstoffplatinchlorid gefällt (vergl. Erythrochromplatinchlorid, S. 408). Mit mehreren Volumen verdünnter Salpetersäure scheidet sie annähernd vollständig das Nitrat, jedoch bromhaltig, ab; dasselbe lässt sich reinigen durch Auflösen in kaltem Wasser und wiederholte Fällung mit verdünnter Salpetersäure. Die wässrige Lösung des Bromids zersetzt sich beim Kochen unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von Chromoxydhydrat. Durch Zusatz von sehr wenig Bromwasserstoffsäure wird der vollständigen Zersetzung vorgebeugt, das Salz geht aber dann theilweise in Roseochrombromid über. Versetzt man die conc. wässrige Lösung des Bromids mit 2 Vol. conc. Bromwasserstoffsäure, so scheidet es sich fast ganz vollständig in unverändertem Zustande ab; erwärmt man aber ein Gemisch des Salzes mit starker Bromwasserstoffsäure einige Zeit auf dem siedenden Wasserbade, so wird das Salz vollständig in Bromopurpureochrombromid (gef. 97 bis 98 Proc. der berechneten Menge) verwandelt. Die obenstehende Flüssigkeit ist fast ganz farblos. Das Purpureosalz wurde auf dieselbe Weise wie bei Rhodobromid (S. 325) identificirt. Das daraus dargestellte Bromonitrat enthielt 23,20 Proc. Brom (Rechn. 23,43). Schon hieraus folgt, dass

das Salz wenigstens 10 At. Ammoniak enthält. Gegen Silbersalze verhalten sich alle fünf Bromatome des Erythrobromids gleich. Silbernitrat scheidet in der Kälte alles Brom als Bromsilber ab. Wird das Salz mit frisch gefälltem und gewaschenem Chlorsilber und mit Wasser geschüttelt, so wird Bromsilber gebildet, und das Filtrat enthält bromfreies Erythrochlorid; denn der daraus wie gewöhnlich (nach Kochen mit Natron u. s. w.) erhaltene Silberniederschlag gab keine Bromreaction mit Aether und Chlorwasser, und 0,548 Grm. davon änderten ihr Gewicht nicht beim Glühen in trocknem Chlor. Dagegen zeigt das Verhalten des Salzes gegen Alkalien, dass das eine Bromatom auf eigenthümliche Weise gebunden ist. Das Salz löst sich nämlich mit Leichtigkeit in Ammon mit intensiver Carmoisinfarbe, und aus dieser Lösung scheidet vorsichtig zugesetzter Weingeist basisches Erythrobromid (S. 409), welches nur 4 At. Brom enthält, während 1 At. als Bromammonium gelöst bleibt.

Die conc. Lösung des Erythrobromids wird nicht durch salpetrigsaures Natron gefällt. Auch gelingt es nicht, durch Zusatz von Säuren daraus ein Xanthosalz oder ähnliches zu erhalten. Dagegen scheint sich durch Zusatz von conc. Bromwasserstoffsäure zu der mit reichlich salpetrigsaurem Natron versetzten conc. Lösung ein orangegelbes, leicht wieder in Erythrobromid übergehendes krystallinisches Perbromid zu bilden.

Mit frisch gefälltem und gewaschenem Silberoxyd und Wasser geschüttelt, liefert Erythrobromid sogleich eine rothe alkalische Flüssigkeit, die Erythrochromhydrat enthält; denn wird sie sofort in sehr überschüssige verdünnte Salpetersäure einfiltrirt, so scheidet sich bei kurzem Stehen Erythronitrat, durch alle Reactionen erkennbar, und zwar ziemlich vollständig ab. Die Lösung des Erythrohydrates enthält Silberoxyd, welches hier auffallend schnell reducirt wird unter Abscheidung von schwarzem Silber, zum Theil als Spiegel. Wird die Flüssigkeit jetzt wieder durch das Silberoxyd filtrirt, so wird letzteres stark reducirt; das Filtrat ist intensiv rothgelb gefärbt, riecht stark nach Ammoniak und enthält nun, ausser grösseren Mengen gelösten Silber-

oxyds, Chromsäure[1]) und Roseochrom. Denn nach Abscheidung des Silberoxyds durch sehr wenig überschüssige verdünnte Salzsäure wird ein Filtrat erhalten, das mit Bleiacetat reichlich Bleichromat liefert, mit Ferridcyankalium reichlich Roseochromferridcyanid in den gewöhnlichen Formen dieses Salzes, und beim Kochen mit conc. Salzsäure und ein paar Tropfen Weingeist Aldehydgeruch und Chloropurpureochromchlorid erzeugt; beim Erkalten scheidet sich letzteres Salz vollständig ab, und die obenstehende Flüssigkeit ist grün von Chromchlorid, durch die Reduction der Chromsäure gebildet. Das rothgelbe Filtrat enthält folglich sogleich Roseochromchromat, das gelöste Silberoxyd wird aber fortwährend reducirt, so dass auch das Roseochrommolekül allmählich zersetzt wird.[2])

Erythrochromsulfat, $(HO.Cr_2, 10NH_3)_2, 5SO_4$.

Wird leicht erhalten beim Auflösen von 2 Grm. Erythrobromid in möglichst wenig Wasser, Versetzen mit 20 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (von etwa 17 Proc. H_2SO_4) und dann in Antheilen mit $^1/_4$ Vol. Weingeist. Hierbei wird so zu sagen alles Salz als blasscarmoisinrother Niederschlag von ehr kleinen Nadeln abgeschieden und wird mit einem Gemisch von 4 Vol. Wasser mit 1 Vol. Weingeist von 90° Tr. säurefrei gewaschen. Lufttrocken verliert es nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl; bei 100° aber zersetzt es sich unter erheblichem Gewichtsverlust und wird lila. Fast unlöslich in Wasser.

0,326 Grm. (neben Vitriolöl) lieferten nach anhaltendem Glühen an der Luft 0,093 Grm. Cr_2O_3.

0,3215 Grm. (desgl.) ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,3541 Grm. $BaSO_4$.

[1]) Die grüne Lösung des Chromoxydnatrons reducirt Silberoxyd unter Bildung von chromsaurem Natron. Hieraus darf geschlossen werden, dass Erythrochromhydrat Hydroxyl, an Chrom gebunden, enthält.

[2]) Wird Chloropurpureochromchlorid mit Silberoxyd und Wasser behandelt, so entsteht bekanntlich Roseochromhydrat. Wird aber die Lösung des letzteren wiederholt durch das Silberoxyd filtrirt, so bildet sich auch hier Roseochromchromat.

Neben Vitriolöl.		Rechnung.	Gefunden.
4 Cr	210	19,74	19,58
$5\ SO_3$	400	37,60	37,82

Erythrochromchloridjodid,

$$(HO).[Cr_2, 10\,NH_3]\begin{matrix}.Cl\\.J_4\end{matrix}, H_2O.$$

Conc. wässriges Erythrobromid giebt, wenn man darin reichlich festes Jodkalium auflöst, eine annähernd vollständige, krystallinische Fällung, aus mikroskopischen kurzen, wohl ausgebildeten Prismen bestehend, welche an den Enden häufig schwach geklüftet erscheinen, häufig durch eine sehr flache Pyramide begrenzt sind. Der Niederschlag ist ein bromhaltiges Jodid. Ganz ähnlich, nur in kleineren Krystallen, zeigt sich das chlorhaltige Erythrobromid, welches aus der roth gewordenen ammoniakalischen Lösung von Rhodochlorid, durch Fällen mit conc. Jodwasserstoffsäure unter gutem Abkühlen und Waschen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure, dann mit starkem Weingeist, erhalten wird. Auch in Weingeist von 96° Tr. ist die Verbindung nicht ganz unlöslich. Sie verliert 1 Mol. Wasser neben Vitriolöl, dann äusserst wenig mehr bei 100°. Bei dieser Temperatur wird sie zu Rhodosalz.

0,4088 Grm. (bei 100°) gaben 0,0753 Grm. Cr_2O_3.

0,5283 Grm. (neben Vitriolöl) lieferten 0,6915 Grm. Ag (ClJ), die in 0,4640 Grm. AgCl verwandelt wurden.

Wasserfrei.		Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	105	12,57	12,64
4 J	508	60,81	59,50
1 Cl	35,5	4,25	4,97

Erythrochromplatinchlorid,

$$(HO.Cr_2, 10\,NH_3)_2, 5\,PtCl_6, 10\,H_2O.$$

Versetzt man die kalt gesättigte Lösung des Erythronitrats mit Wasserstoffplatinchlorid (1:20) im Ueberschuss, so entsteht, auch beim Stehen, kein Niederschlag; wird aber auch nur ganz wenig Weingeist zugesetzt, so scheidet sich obige Verbindung fast ganz vollständig aus als krystallini-

scher, hell chocoladenbrauner Niederschlag von dünnen, mit dem blossen Auge deutlich unterscheidbaren Nadeln. Das einmal abgeschiedene Salz ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, wird damit gewaschen und an der Luft getrocknet. Sonderbar genug verhält sich das Erythrochlorid ganz anders gegen Platinchlorid. Eine ziemlich concentrirte Lösung des Salzes (aus Erythrobromid, Chlorsilber und Wasser dargestellt) giebt mit Wasserstoffplatinchlorid fast augenblicklich einen ziegelrothen, krystallinischen Niederschlag, von obigem ganz verschieden, indem er aus Kreuzen und Sternen farrenkrautähnlicher Aggregate besteht. Aber wäscht man diesen Niederschlag mit Wasser aus, so verwandelt er sich allmählich in die chocoladenfarbenen Nadeln. Die ersten Filtrate. welche noch überschüssiges Platinchlorid enthalten, geben auf Zusatz von wenig Weingeist das nadelförmige Salz. Später werden aber rein rothe Filtrate erhalten, welche erst nach Zusatz von Platinchlorid durch wenig Weingeist gefällt werden. Wird das Salz nun unter häufig gewechseltem Wasser 24 Stunden stehen gelassen, so ist die Umbildung eine vollständige, und die Filtrate geben mit Platinchlorid und wenig Weingeist eine erhebliche Menge nadeliges Salz. Aus allen Filtraten zusammen wurde etwa $^1/_4$ der Menge des umgebildeten Salzes erhalten. Hieraus muss gefolgert werden, dass das aus der concentrirten Erythrochloridlösung ursprünglich gebildete Salz $(HO).[Cr_2, 10NH_3]\begin{matrix}.Cl\\.2PtCl_6\end{matrix}$ war. und dass dieses Salz durch Wasser in folgender Weise zerlegt wurde:

$$5\left([HO.Cr_2, 10NH_3]\begin{matrix}.Cl\\.2PtCl_6\end{matrix}\right) = HO.[Cr_2, 10NH_3].Cl_5$$
$$+ 2([HO.Cr_2, 10NH_3]_2.5PtCl_6).$$

Hierfür spricht ferner, dass eine hinlänglich verdünnte Erythrochloridlösung nicht durch Platinchlorid, ausser nach Zusatz von Weingeist, gefällt wird, und dass hierbei sofort die chocoladenbraunen Nadeln gebildet werden. Wegen der grösseren Schwerlöslichkeit des Nitrats kommt ein platinchloridärmeres Salz hier gar nicht zur Bildung. Dass das

nadelige Salz eine Erythroverbindung ist, wird leicht erwiesen; denn beim Schütteln mit verdünnter Salpetersäure geht Wasserstoffplatinchlorid in die Lösung, während Erythronitrat krystallinisch zurückbleibt, welches nach Waschen mit Weingeist und Trocknen an der Luft durch alle Reactionen nachweisbar ist. Das Platindoppelsalz enthält $10\,H_2O$, wovon $^4/_5$ neben Vitriolöl entweichen, das übrige bei 100^0.

0,5135 Grm. (aus dem Nitrat; lufttr.) verloren neben Vitriolöl in 72 Stunden 0,0247 Grm., dann nicht mehr, und hinterliessen bei vorsichtigem Glühen an der Luft 0,2345 Grm. Cr_2O_3 + Pt.

0,5225 Grm. (desgl.) verloren bei 100^0 0,0349 Grm. und ergaben nach Schmelzen mit Soda und wenig Salpeter 0,181 Grm. Pt und 0,7704 Grm. AgCl.

0,4329 Grm. (aus dem Chlorid; lufttr.) verloren bei 100^0 0,0290 Grm. und lieferten 0,1986 Grm. Cr_2O_3 + Pt.

0,5106 Grm. (desgl.) verloren neben Vitriolöl in 72 Stdn. 0,0252 Grm., dann nichts mehr, ergaben 0,1758 Grm. Pt und verbrauchten 52,9 Ccm. $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

	Bei 100°.	Rechnung.	Gefunden.	
			1 u. 2.	3 u. 4.
	$2\,Cr_2O_3 + 5\,Pt$	49,11	48,92	49,17
	5 Pt	37,51	36,89	36,85
	30 Cl	40,36	38,85	39,42
	4 Cr	7,96	8,25	8,45
Das gewäss. verliert bei 100°	$10\,H_2O$	6,38	6,64	6,70
Neben Vitriolöl	$8\,H_2O$	5,11	4,81	4,94

VII. Ueber die basischen Erythrochromsalze.

Dieselben verhalten sich zu den Erythrosalzen genau wie die basischen Rhodosalze zu den normalen. Sie sind gewöhnlich carmoisinroth und finden sich in den roth gewordenen Lösungen der Rhodosalze in Ammoniak.

Basisches Erythrochrombromid,

$$(HO).[Cr_2, 10\,NH_3]\begin{matrix}.Br_4\\.OH\end{matrix}, H_2O.$$

Das Erythrobromid löst sich sehr leicht in verdünntem Ammoniak mit intensiv dunkelcarminrother Farbe. Versetzt man diese Lösung mit Weingeist bis zur bleibenden Trü-

bung, so scheiden sich sehr bald Krystalle des basischen Salzes ab, und indem man jetzt unter Umrühren Weingeist in Antheilen zusetzt, erhält man schliesslich eine fast vollständige Fällung des basischen Salzes. Auch die roth gewordene Lösung des Rhodobromids in überschüssigem verdünntem Ammoniak liefert in gleicher Weise dasselbe Salz. (Ganz so kann auch das basische Erythrochlorid aus der roth gewordenen ammoniakalischen Rhodochloridlösung krystallinisch erhalten werden.) Das Salz bildet schön violettrothe, stark glänzende Krystallblätter, die nicht selten Centimeterlänge erreichen und unter dem Mikroskop als flache, gewöhnlich schief abgeschnittene, gestreifte und hohlmeiselförmig ausgekehlte Nadeln erscheinen. Ihr Wasser entweicht neben Vitriolöl. Bei 100° tritt Zersetzung und erheblicher Gewichtsverlust ein.

0,2918 Grm. (lufttr.) ergaben 0,0700 Grm. Cr_2O_3.
0,4085 Grm. (desgl.) lieferten 0,4732 Grm. AgBr.
0,4226 Grm. (2. Darst. lufttr.) verloren in 48 Stunden neben Vitriolöl 0,0125 Grm. und verbrauchten 26,1 Ccm. $^1/_{10}$ normaler Silberlösung.
0,3037 Grm. (desgl.) lieferten 0,0724 Grm. Cr_2O_3.

An der Luft.		Rechnung.	Gefunden.	
2 Cr	105	16,23	16,44	16,35
4 Br	320	49,46	49,29	49,41
H_2O	18	2,78	—	2,96

Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser mit carmoisinrother Farbe und ganz schwach alkalischer Reaction. Wird die Lösung mit Bromwasserstoffsäure schwach angesäuert, so bildet sich normales Erythrobromid, durch Zusatz von conc. Bromwasserstoffsäure unter Abkühlen fast ganz vollständig ausfällbar und nach Auswaschen mit Weingeist und nach Trocknen an der Luft durch alle Reactionen nachweisbar. Dagegen wird das basische Salz nicht durch Bromammonium in das normale übergeführt. Mit anderen Worten, die basischen Erythrosalze treiben nicht, wie die basischen Rhodosalze, Ammoniak aus Ammoniaksalzen aus. Versetzt man z. B. basisches Rhodobromid mit Salmiaklösung, so wird es zu normalem Rhodosalz, und die obenstehende Flüssigkeit

riecht stark nach Ammoniak. Wird dagegen Salmiak zu basischem Erythrobromid gesetzt, so reagirt die Flüssigkeit noch ebenso schwach alkalisch, wie vorher, und zeigt keine Spur von Ammoniakgeruch. Weil nun sowohl in den basischen Rhodo- als in den basischen Erythrosalzen das basische Hydroxyl an Chrom gebunden angenommen werden muss, und zwar schon in Folge der Darstellungsweise dieser basischen Salze, so scheint es sehr wahrscheinlich, dass das basische Hydroxyl in den basischen Rhodosalzen an einer anderen von den Valenzen des Chroms als in den basischen Erythrosalzen gebunden sei.

Die wässrige Lösung des basischen Erythrobromids verhält sich auf folgende Weise gegen einige Reagentien:

Weingeist fällt unverändertes Salz.

Unterschwefelsaures Natron fällt beim Schütteln und kurzem Stehenlassen annähernd vollständig schön carmoisinrothe Nadeln des basischen Dithionats.

Ferrocyankalium erzeugt sofort eine reichliche und sicherlich ganz vollständige, lilarothe, krystallinische Fällung, die unter dem Mikroskop als undeutliche, farrenkrautähnliche Aggregate erscheint.

Ferridcyankalium fällt nichts; nach Zusatz von verdünntem Ammoniak erscheint ein reichlicher, röthlich chamois gefärbter Niederschlag, aus selbst unter dem Mikroskop höchst undeutlich krystallinischen Aggregaten bestehend.

Chromsaures Kali fällt nicht.

Kaliumquecksilberbromid erzeugt einen dicken lilafarbenen Niederschlag von äusserst kleinen Nadeln.

Natriumplatinchlorid giebt einen reichlichen, ziegelrothen, selbst bei starker Vergrösserung nur körnig erscheinenden Niederschlag.

Basisches Erythrochromnitrat,

$$(HO).[Cr_2, 10NH_3]\begin{matrix}.4NO_3\\ .OH\end{matrix}, 3^1/_2 H_2O.$$

Wird genau wie das basische Bromid, nur mit Anwendung von Erythronitrat, dargestellt. Das Salz bildet glänzende, carmoisinrothe, mehrere Millimeter bis 1 Cm. lange,

dünne Blätter, die unter dem Mikroskop als spitze rhombische und sechsseitige Tafeln erscheinen. Beim Stehen auch in verschlossenen Gefässen und im Dunkeln wird es allmählich unter Ammoniakabgabe zersetzt. Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz langsam immer mehr an Gewicht (in 2 Monaten mehr als 10 Proc.), und zwar unter Zersetzung, denn dasselbe Präparat dieselbe Zeit in verschlossenem Gefässe und im Dunkeln aufbewahrt, war halbflüssig geworden und roch stark nach Ammoniak. Das lufttrockne Salz löst sich in kaltem Wasser mit rothvioletter Farbe. Die Lösung giebt mit unterschwefelsaurem Natron beim Schütteln und Stehenlassen das basische Dithionat; bei Zusatz von 4 Vol. verdünnter Salpetersäure scheidet sich fast vollständig das normale Erythronitrat ab und zeigt die gewöhnlichen Reactionen dieses Salzes.

0,4055 Grm. (frisch dargestellt und lufttrocken) gaben bei wiederholtem Abdampfen mit verdünnter Salzsäure und Glühen des Rückstandes an der Luft 0,0998 Grm. Cr_2O_3.

0,3605 Grm. (desgl., aber von anderer Darst.) gaben 0,0884 Grm. Cr_2O_3.

0,5165 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Barythydrat u. s. w. (S. 337) 0,3942 Grm. $BaSO_4$.

An der Luft.	Rechnung.		Gefunden.	
2 Cr	105	16,93	16,89	16,82
$2\,N_2O_5$	216	34,84	—	35,15

Basisches Erythrochromdithionat,

$$(HO).[Cr_2, 10NH_3]\genfrac{}{}{0pt}{}{.2S_2O_6}{.OH}, 2H_2O.$$

Dieses schöne Salz bildet sich, wie schon oben angegeben, aus den übrigen Salzen dieser Reihe durch Zusatz von unterschwefelsaurem Natron. Zur Darstellung verfährt man wie bei Gewinnung von Erythronitrat aus Rhodochlorid und fügt zu der roth gewordenen ammoniakalischen Lösung des letzteren Salzes unterschwefelsaures Natron. Hierbei entsteht sehr bald eine fast ganz vollständige Fällung des basischen Dithionats als fächerförmige Bündel ungemein schöner, dunkelviolettrother, glänzender, schief abgeschnittener Nadeln, die häufig mehr als Centimeterlänge erreichen. Nicht

selten scheiden sie sich als eine einzelne Drüse aus. Das Salz wird sogleich abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Waschwasser ist farblos und wird sehr bald chlorfrei. Die Krystalle sind chlorfrei. Es verdient bemerkt zu werden, dass das Salz auch erhalten wird, wenn man zu der conc. Lösung des Erythrobromids unterschwefelsaures Natron und dann wenig Natron setzt, wonach die Lösung dunkelcarmoisinroth wird und beim Schütteln sofort und fast ganz vollständig das basische Dithionat abscheidet. Bei zu viel Natron tritt tiefer gehende Zersetzung ein. Aus dieser Darstellungsweise folgt, dass die basischen Erythrosalze nicht mehr Ammoniak als die normalen enthalten; dass sie nicht weniger enthalten, folgt daraus, dass sie durch Säuren geradezu in die normalen übergehen.

0,3008 Grm. (lufttr.) lieferten bei anhaltendem und starkem Glühen 0,0689 Grm. Cr_2O_3.

0,4394 Grm. (desgl.) ergaben 0,6200 Grm. $BaSO_4$.

0,2597 Grm. (desgl.) gaben 46,5 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 766 Mm. Bar. und 15,5°.

0,4866 Grm. (desgl.) lieferten 0,1125 Grm. Cr_2O_3.

An der Luft.		Rechnung.	Gefunden.	
10 N	140	21,05	20,62	—
2 Cr	105	15,79	15,72	15,86
2 S_2O_6	320	48,12	48,42	—

Bei 100° verliert das lufttrockne Salz in ein paar Stunden 2 Mol. Wasser + 2 Mol. Ammoniak (Rechn. 10,52, gef. 10,45 und 10,48 Proc.), wird dabei, ohne seine Gestalt zu verändern, sehr schön violett und verliert jetzt sehr langsam, aber immer mehr an Gewicht unter tiefer gehender Zersetzung. Die violetten Pseudomorphosen sind in kaltem Wasser nicht, in kalter verdünnter Salzsäure ziemlich, in kalter conc. Salzsäure reichlich löslich mit tief violettrother Farbe. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen das Tetraminchromchlorid von Cleve, welches nach Waschen mit conc. Salzsäure, dann mit Weingeist und Trocknen an der Luft (bei künstlichem Licht) sich leicht in Wasser löst und beim Schütteln mit schwefelsaurem Ammon reichlich das entspre-

chende Chlorosulfat als rhombische Tafeln von etwa 80° und 100° abscheidet.[1])

Das basische Erythrodithionat löst sich nicht in reinem kalten Wasser, leicht aber bei Zusatz von ganz wenig verdünnter Salpeter-, Salz- oder Bromwasserstoffsäure. Aus diesen Lösungen scheiden conc. Bromwasserstoffsäure oder sehr überschüssige verdünnte Salpetersäure fast vollständig Erythrobromid oder Erythronitrat ab mit den gewöhnlichen Reactionen dieser Salze. Auch in ziemlich conc. Salmiaklösung löst sich das basische Dithionat; die Lösung reagirt völlig oder fast völlig neutral, zeigt keinen Ammoniakgeruch und liefert mit Ferridcyankalium nicht die für normale Erythrochromsalze charakteristische Reaction. Hier findet daher eine einfache Doppelzersetzung zu basischem Erythrochlorid und Ammoniumdithionat statt, während auch aus diesem Verhalten hervorgeht, dass die basischen Erythrosalze nicht Ammoniak aus Ammoniaksalzen auszutreiben vermögen.

VIII. Zur Theorie und Bildung der Chromammoniaksalze.

In allen Rhodo- und Erythrochromsalzen findet sich ein Hydroxyl, welches in eigenthümlicher Weise gebunden ist, und, so zu sagen, dem metallähnlichen Radical angehört. Dasselbe kann weder an pentavalentem Stickstoff, noch, als basisches Hydroxyl, an das Chrom gebunden sein; denn in beiden Fällen müsste es sich mit Säuren unter Bildung von Wasser umsetzen; in ersterem Falle müssten ausserdem die normalen Rhodo- und Erythrosalze den Charakter starker Basen haben, während sie im Gegentheil ihrem ganzen Verhalten nach als normale Salze erscheinen. Dies Hydroxyl muss daher als ganz analog mit den radicalen Chlor-, Brom- und Jodatomen der Purpureosalze aufgefasst werden; und dass die letzteren elektronegativen Radicale an das Chrom gebunden sind, kann nicht zweifelhaft erscheinen. Für

[1]) Vergl. oben S. 345 u. dies. Journ. [2] 20, 113.

die Kobaltammoniakverbindungen hat schon Blomstrand bestimmt eine solche Auffassungsweise dargelegt, obwohl wir nicht Kobaltoxydsalze kennen, die Aehnliches zeigen. Bekanntlich finden wir aber bei verschiedenen Chromoxydsalzen ein ganz analoges Verhalten. Ich will nur daran erinnern, dass das grüne gewässerte Chromchlorid, welches bei Gegenwart minimaler Mengen Chromchlorür aus dem unlöslichen violetten Chlorid entsteht, sowie das, welches aus Bleichromat, Salzsäure und Weingeist entsteht, beide verschiedenartig gebundenes Chlor enthalten, indem aus den kalten wässrigen Lösungen durch Silbersalpeter nur $^{2}/_{3}$ des Chlors, das übrige aber erst beim Kochen gefällt wird.

Ich habe diese Angabe Peligot's[1]) vollständig bestätigt gefunden für die aus dem violetten Chlorid mittelst Spuren Chlorürs ganz frisch bereitete Lösung; beim Stehen geht das gelöste Chromchlorid aber allmählich in eine andere Modification über, wo mehr und zuletzt fast alles Chlor schon in der Kälte gefällt wird, ganz so wie eine Lösung von Chloropurpureochromchlorid beim Stehen verhältnissmässig schnell in eine solche von Roseochlorid übergeht.

Wir schliessen daraus unbedenklich, dass auch das radicale Chlor, Brom und Jod in den Purpureosalzen und somit auch das radicale Hydroxyl in den Rhodo- und Erythrosalzen an das hexavalente Chromdoppelatom gebunden sind.

Fragen wir nun nach dem gegenseitigen Verhalten der Rhodo- und Erythrosalze, so finden wir zwei beachtenswerthe Umstände, die anzudeuten scheinen, dass sich diese zwei Reihen zu einander wie Purpureo- zu Roseosalze verhalten. Roseosalze entstehen bekanntlich aus Purpureosalzen bei Einwirkung von Alkalien; so liefern Chloropurpureokobalt- und Chloropurpureochromchlorid mit Silberoxyd und Wasser die Roseohydrate; so geben alle bekannten Purpureokobaltsalze beim Erwärmen mit Ammon Lösungen, welche nach Sättigung mit Säuren unter Abkühlung Roseosalze enthalten; und ganz auf die nämliche Weise liefern die Rhodosalze schon beim Stehen mit Ammoniak in der Kälte Lösungen,

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 12, 533; 14, 240.

welche nach Sättigung mit Säuren Erythrosalze enthalten. Ferner gehen fast alle Roseohaloïdsalze, sowohl in der Kobalt- als in der Chromreihe, und ebenfalls Roseokobaltnitrat beim Erwärmen auf 100°—110° in die isomeren Purpureosalze über; und ganz ähnlich gehen die Erythrohaloïdsalze bei 100° in die isomeren Rhodosalze über. Es könnte daher wohl natürlich erscheinen, z. B. Rhodochlorid als Hydroxylochloropurpureochromchlorid, Erythrochlorid als Hydroxylopurpureoroseochlorid aufzufassen; letzteres wäre somit eine gemischte Verbindung, zur Hälfte Hydroxylopurpureo-, zur Hälfte Roseosalz. Indessen sprechen entscheidende Gründe gegen eine solche Auffassungsweise. Das Rhodochlorid sollte hiernach ein radicales Chloratom enthalten, das wie in den Chloropurpureosalzen schwieriger als die übrigen durch Silbernitrat abscheidbar wäre; das Erythrochlorid sollte kein solches Chloratom enthalten. Aber eben in dieser wesentlichen Beziehung verhalten die Rhodo- und Erythrosalze sich gleich: in den Chloriden werden alle fünf Chloratome gleich leicht durch Silbernitrat, in den Bromiden alle fünf Bromatome gleich leicht selbst durch Chlorsilber angegriffen. Auch gegen Säuren zeigen die Rhodo- und Erythrosalze keinen nennenswerthen Unterschied. In beiden werden alle 5 Aeq. des elektronegativen Radicals fast gleich leicht gegen andere ausgetauscht. Weil aber das eine der zwei radicalen Aequivalente ein Hydroxyl, das andere ein Chloratom sei, könnte man möglicher Weise meinen, sie könnten gegenseitig ihren Purpureocharakter abschwächen. Dem ist jedoch nicht so. Theils sollte dies nur dem Chloratom, nicht aber dem Hydroxyl gelten, denn letztere zeigt eben die Eigenschaften, die von Purpureohydroxyl zu erwarten sind; theils kennen wir anderswo solche Doppelverbindungen, z. B. Raewsky's Hydroxylochloroplatindiammoniumnitrat, $\left.\begin{matrix}HO\\Cl\end{matrix}\right\}(Pt, 4\,NH_3).2\,NO_3$; dieselben zeigen aber nichts ähnliches: das Chloratom setzt sich eben so schwierig mit Silbersalzen um, wie die zwei Chloratome in Gros' Chloronitrat, $Cl_2.(Pt, 4\,NH_3).2\,NO_3$. Endlich sollten nach jener Auffassung die basischen Rhodosalze Dihydroxylopurpureo-

salze sein; die zwei Hydroxyle sind aber absolut verschieden: das eine wird mit grösster Leichtigkeit durch verdünnte Säuren mit elektronegativen Radicalen vertauscht, das andere gar nicht. Dagegen ist bei den übrigen bekannten Purpureosalzen sowohl in der Chrom- als in der Kobaltreihe kein merkbarer Unterschied der zwei radicalen elektronegativen Atome nachzuweisen.

Diejenige Auffassung, welche die Bildungsweise der Rhodo- und Erythroverbindungen wahrscheinlich machen könnte, wird somit durch die Eigenschaften der Verbindungen entschieden widerlegt.

Dagegen lässt sich darthun, dass die Rhodosalze sich in allem Wesentlichen halb wie Hydroxylopurpureo-, halb wie Roseosalze verhalten. Schon oben ist hervorgehoben, dass aus dem Rhodochlorid alle fünf Chloratome leicht und vollständig durch Silbersalze, und aus dem Bromid alle fünf Bromatome schon durch Chlorsilber abgeschieden werden. Ebenso verhalten sich alle sechs Chloratome im Roseochlorid, alle sechs Bromatome im Roseobromid. Dagegen zeigen die Rhodosalze das Eigenthümliche, dass 1 Aeq. elektronegatives Radical schon durch Einwirkung von Alkalien mit Hydroxyl vertauscht wird, ganz nach Art der schweren Metallsalze, und dass die so gebildeten basischen Salze ebenso leicht durch verdünnte Säuren in normale Rhodosalze übergehen. Ein solches Verhalten war früher für die Roseosalze nicht bekannt; ich will aber jetzt zeigen, dass es auch hier stattfindet. Die Roseosalze sowohl von Chrom wie von Kobalt lösen sich in Ammoniak leicht mit carmoisinrother oder violetter Farbe, und dass diese Lösungen basische Roseosalze enthalten, lässt sich kaum bezweifeln. Sie zeigen nicht mehr die gewöhnlichen Reactionen der Roseosalze; werden die Lösungen aber mit Säuren neutralisirt, so gehen die basischen Salze wieder in normale von den gewöhnlichen Reactionen über. Es gelingt sogar, sowohl in der Chrom- als in der Kobaltreihe solche basische Salze in reinem und krystallisirtem Zustande darzustellen.

Ueber basische Roseosalze.

Basisches Roseokobaltdithionat,

$$(Co_2, 10\,NH_3)\begin{matrix}.(OH)_2\\ .2\,S_2O_6\end{matrix}, 4\,H_2O.$$

Kocht man 5 Grm. Nitratopurpureokobaltnitrat mit 60 bis 70 Ccm. verdünntem Ammon, so löst sich alles mit violetter Farbe, und die filtrirte, kalte Lösung enthält, wenn sie unter Abkühlung mit Säuren neutralisirt wird, gewöhnliche Roseosalze, welche je nach der Säure durch Ueberschuss derselben abgeschieden werden können. Versetzt man aber die ammoniakalische Lösung mit etwa 6 Grm. unterschwefelsaurem Natron in conc. Lösung, nimmt aus dem Gemisch eine Probe von 5 bis 10 Ccm. und versetzt letztere mit ein paar Tropfen Weingeist von 90° Tr., so scheidet sich ein ziemlich reichlicher krystallinischer Niederschlag von basischem Roseokobaltdithionat ab. Die herausgenommene Probe mit den Krystallen wird jetzt zu der Hauptflüssigkeit zurückgegeben, und bei fleissigem Umrühren und etwa einstündigem Stehenlassen[1]) erhält man eine reichliche Ausbeute des Salzes. Dasselbe bildet einen schön carmoisinrothen Niederschlag, aus glänzenden, rhomboïdalen Tafeln oder monoklinen Oktaëdern bestehend. Die überstehende Flüssigkeit wird scharf abgegossen, und der Niederschlag unter Saugen zuerst mit einem Gemisch von 1 Vol. Weingeist von 90° Tr. und 4 Vol. Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet.

0,4931 Grm. (lufttrocken) verloren in 24 Stunden bei 100° 0,0491 Grm. und hinterliessen bei schwachem Glühen 0,2147 Grm. $CoSO_4$.

0,5140 Grm. (desgl.) verloren in 2 Stunden bei 100° 0,0514 Grm.

0,4861 Grm. (desgl.) gaben beim Kochen mit Natron u. s. w. 0,108 Grm. Co_6O_7 und nach Oxydation des Filtrates mit Salpetersalzsäure u. s. w. 0,6423 Grm. $BaSO_4$.

---

[1]) Bei längerem Stehen scheidet sich leicht Luteosalz ab.

	Rechnung.		Gefunden.	
$10\,NH_3$	170	23,81	—	—
$2\,Co$	118	16,53	16,57	16,88
S_2O_6	160	22,41	22,45	45,54
S_2O_6	160	22,41	—	
$2\,HO$	34	4,76	—	—
$4\,H_2O$	72	10,08	9,95	10,00
$(Co_2, 10NH_3)\begin{matrix}(OH)_2\\ 2S_2O_6\end{matrix}, 4\,H_2O$	714	100,00		

Das Salz löst sich schwierig in Wasser mit violettrother Farbe, leicht in ganz verdünnter Salzsäure mit rothgelber Roseochloridfarbe und geht hierbei in normales Roseosalz über, durch Ferridcyankalium und durch pyrophosphorsaures Natron nachgewiesen, welche beide vollständig und in den gewöhnlichen Formen fällen.[1]) In Salmiaklösung löst sich das Salz ebenfalls leicht, schon in der Kälte, und zwar unter Ammoniakentwicklung; es treibt somit Ammoniak aus Ammoniaksalzen aus. Bei 100° verliert das Salz 4 Mol. Wasser, wird aber sonst nicht verändert; selbst bei 125° erleidet es keine Zersetzung; es giebt noch beim Auflösen in ganz schwacher Salzsäure Roseochlorid von allen Reactionen des letzteren Salzes. Auf diese Weise kann somit Dihydroxylopurpureokobaltdithionat nicht erhalten werden.

Basisches Roseochromdithionat,

$$(Cr_2, 10\,NH_3)\begin{matrix}\cdot(OH)_2\\ \cdot\,2\,S_2O_6\end{matrix}, 4\,H_2O,$$

wird ganz wie das vorhergehende Salz dargestellt, nur aus reinem Roseochrombromid, dessen conc. wässrige Lösung mit verdünntem Ammon versetzt wird, wobei die gelbe Farbe in tief carmoisinroth übergeht. Sowohl in Aussehen wie in Eigenschaften ist die Verbindung dem Kobaltsalz ganz ähnlich. Besonders liefert sie mit verdünnter Salzsäure Roseochromsalz, durch die gewöhnlichen Reagentien leicht nachweisbar, und treibt Ammoniak aus den Ammoniaksalzen aus. Bei 100° verliert sie 4 Mol. Wasser.

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 236.

0,4653 Grm. (lufttrock.) verloren in einer Stunde bei 100° 0,0482 Grm., bei noch einstündigem Erhitzen auf 100° nichts mehr und lieferten nach Kochen mit Natron, Oxydation des Filtrates mit Salpetersalzsäure u. s. w. 0,6209 Grm. $BaSO_4$.

0,2667 Grm. (desgl.) gaben bei langem und heftigem Glühen 0,0586 Grm. Cr_2O_3.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	105	14,98	15,08
2 S_2O_6	320	45,65	45,83
4 H_2O	72	10,27	10,36

Es existiren somit basische Roseosalze, welche mit der Ausnahme, dass sie zwei basische Hydroxylatome enthalten, vollständig analog mit den basischen Rhodosalzen sind, und u. A. ebenso wie die letzteren Ammoniak aus Ammoniaksalzen austreiben. Hiernach glaube ich, dass es keinem Zweifel unterliegen kann, dass die Rhodosalze in allem Wesentlichen halb Hydroxylopurpureo-, halb Roseosalze sind.

Aber eben der Umstand, dass die Roseo- und Rhodosalze durch Ammoniak basische Salze liefern, welche jedoch durch Ammoniaksalze unter Freiwerden von Ammoniak wieder in normale Salze übergehen, so dass bei Gegenwart von einer hinreichenden Menge Ammoniaksalz die basischen Salze gar nicht zur Bildung kommen, deutet mit Sicherheit an, dass auch das basische Hydroxyl dieser Salze, sowie die entsprechenden Chloratome u. s. w. an Chrom, und nicht an fünfwerthigen Stickstoff gebunden sind. Denn wir finden ja genau entsprechende Verhältnisse bei der Magnesium-Zinkgruppe, zu welcher eben das Kobalt und das Chrom in den Oxydulsalzen gehören. Die Salze aller dieser Metalle werden durch Ammoniak gefällt, aber die gebildeten Hydrate zersetzen ihrerseits Ammoniaksalze unter Entwicklung von Ammoniak, so dass bei Gegenwart von hinreichendem Ammoniaksalz gar kein Niederschlag erscheint. Allerdings gilt solches von den Chromoxydulsalzen, aber mehrere Eigenschaften der letzteren finden sich auch bei den Oxydsalzen. So werden letztere bei Gegenwart von Ammoniaksalzen nur unvollständig durch Ammoniak gefällt, und unter günstigen Verhältnissen kann fast alles Chromoxydhydrat gelöst bleiben (siehe z. B. meine Darstellungsweise der Chromtetramin-

salze[1]); so finden wir die ausgeprägte Neigung der Salze der divalenten Zink-Kupfergruppe, sich mit Ammoniak zu verbinden, so die charakteristische Fähigkeit jener Metalle, schön krystallisirende Doppelsulfate mit den Metallen der Kalium-Ammoniumgruppe zu bilden, beim hexavalenten Dichrom wieder; z. B.:

$$\overset{II}{Cr}\begin{matrix} O.SO_2.OK \\ O.SO_2.OK \end{matrix}, 6\,H_2O \text{ und } \overset{VI}{Cr_2}\begin{matrix} O_2.SO_2 \\ O.SO_2.OK \\ O.SO_2.OK \\ O_2.SO_2 \end{matrix}, 24\,H_2O,$$

während sowohl jene divalenten Metalle, wie das hexavalente Dichrom u. s. w. nur wenig geneigt sind, entsprechende Salze mit den Metallen der Natrium-Silbergruppe zu bilden. Aber auch ganz andere Umstände zeigen deutlich, dass jene eigenthümlich sich verhaltende elektronegative Radicale der Roseo- und Rhodosalze an Chrom gebunden sind. Wären sie an pentavalenten Stickstoff gebunden, so würde sich allerdings das Verhalten der basischen Salze gegen Ammoniaksalze sehr leicht verstehen, aber dass die normalen Salze durch Einwirkung von Ammoniak in basische übergehen sollten, sehr unwahrscheinlich sein, denn die Metallammoniumhydrate sind sämmtlich weit stärkere Basen wie Ammoniak. Das einzige, mir bekannte Beispiel unter den Metallammoniakverbindungen, wo anscheinend etwas Aehnliches stattfindet, ist bei den Diplatinammoniumsalzen von Cleve[2]), welche durch Einwirkung von Ammoniak in ganz eigenthümliche Anhydride von basischen Salzen übergehen. Diese Verbindungen enthalten jedoch mehrere Unklarheiten und sind sicherlich in anderer Weise zu deuten.[3])

Auch das übrige Verhalten der Roseosalze zeigt in dieselbe Richtung. So finden wir, dass Roseochrombromid mit Platinbromid $(Cr_2.10NH_3)\frac{Br_2}{2\,PtBr_6}, 4\,H_2O$ bildet, und ich

---

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 111.

[2]) Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. [3] **6**, V, 1866, 50, 90 u. besonders Vetensk. Akad. Handlingar N. F. **7**, No. 7. 1869.

[3]) Vielleicht ist z. B. das Anhydrid vom basischen Jododiplatindiammonium-Nitrat nicht, wie Cleve annimmt:

kann hinzufügen, dass Roseokobaltchlorid analog

$$(Co_2,\ 10\,NH_3)\frac{Cl_2}{2\,PtCl_6},\ 4\,H_2O,$$

Roseokobaltnitrat $(Co_2,\ 10\,NH_3)\frac{2\,NO_3}{2\,PtCl_6},\ 4\,H_2O$ erzeugt; ferner hat Christensen gezeigt, dass das Roseobromid mit

---

$$\overset{VI}{Pt_2}\left\{\begin{array}{l} J \\ NH_3 . NH_3 . NO_3 \\ NH_3 . NH_2 \\ NH_3 . NH_2 \\ NH_3 . NH_3 . NO_3 \\ J \end{array}\right., \quad \text{sondern} \quad \overset{IV}{Pt}\left\{\begin{array}{l} J \\ NH_3 . NH_3 . NO_3 \\ NH_3 . NH \\ \end{array}\right. \quad (1)$$

und bildet mit Salpetersäure nicht:

$$\overset{VI}{Pt_2}\left\{\begin{array}{l} J \\ NH_3 . NH_3 . NO_3 \\ NH_3 . NH_3 . NO_3 \\ NH_3 . NH_3 . NO_3 \\ NH_3 . NH_3 . NO_3 \\ J \end{array}\right., \quad \text{sondern} \quad \overset{IV}{Pt}\left\{\begin{array}{l} J \\ NH_3 . NH_3 . NO_3 \\ NH_3 . NO_3 \\ NH_2 \end{array}\right..$$

So erklärt sich wenigstens, dass (1) aus Jodoplatindiammonium-Nitrat bei Einwirkung von Ammoniak entsteht:

$$Pt\left\{\begin{array}{l} J \\ NH_3 . NH_3 . NO_3 \\ NH_3 . NH_3 . NO_3 \\ J \end{array}\right. + 2\,NH_3 = Pt\left\{\begin{array}{l} J \\ NH_3 . NH_3 . NO_3 \\ NH_3 . NH \\ \end{array}\right. + NH_4 . NO_3 + NH_4J,$$

und dass es mit Salzsäure ohne Gasentwicklung, ja selbst mit Salmiaklösung unter Freiwerden von Ammoniak, in Jodochloroplatindiammoniumchlorid übergeht:

$$Pt\left\{\begin{array}{l} J \\ NH_3 . NH_3 . NO_3 \\ NH_3 . NH \\ \end{array}\right. + 3\,HCl = Pt\left\{\begin{array}{l} J \\ NH_3 . NH_3 . Cl \\ NH_3 . NH_3 . Cl \\ Cl \end{array}\right. + H\,NO_3$$

$$Pt\left\{\begin{array}{l} J \\ NH_3 . NH_3 . NO_3 \\ NH_3 . NH \\ \end{array}\right. + 3\,NH_4Cl = Pt\left\{\begin{array}{l} J \\ NH_3 . NH_3 . Cl + NH_4 . NO_3 \\ NH_3 . NH_3 . Cl + 2\,NH_3 \\ Cl \end{array}\right.,$$

Reactionen, welche mit Cleve's Formeln ganz unvereinbar sind. Das ganze übrige Verhalten jener Salze erklärt sich eben so leicht mit obigen, wie mit Cleve's Formeln.

chromsaurem Kali die Verbindung: $(Cr_2, 10NH_3)\begin{matrix}Br_2\\2CrO_4\end{matrix}, 2H_2O$ liefert. Die Luteosalze sind sicherlich die einzigen, in welchen alle Valenzen des hexavalenten Doppelchromatoms mit Ammoniak verbunden sind; in Uebereinstimmung hiermit bilden sie Platindoppelsalze mit 3 At. Platin, und keine basischen Salze durch Einwirkung von Ammon. Auch der Umstand, dass wohl Purpureo- und Roseo-, nicht aber Luteosalze von Kobalt durch Ferrocyankalium zu Verbindungen von divalentem Kobalt reducirt werden, deutet bestimmt in dieselbe Richtung.

Indessen enthalten ja auch die Erythrochromsalze ausser dem Purpureohydroxyl ein eigenthümlich gebundenes Aequivalent elektronegatives Radical, das sich in den meisten Beziehungen dem der Rhodosalze analog verhält, und u. A. auch durch Einwirkung von Ammon mit Hydroxyl vertauscht wird. Die so gebildeten basischen Erythrochromsalze haben aber keineswegs dieselben stark alkalischen Eigenschaften, wie die basischen Rhodosalze; sie vermögen nicht Ammoniak aus den Ammoniaksalzen auszutreiben. In diesen Beziehungen zeigen die Erythrosalze somit die gewöhnlichen Eigenschaften der Chromoxydsalze, und wir haben keinen Grund zu bezweifeln, dass jenes eigenthümlich gebundene Aequivalent elektronegativen Radicals an Chrom gebunden sei. Wäre es an pentavalenten Stickstoff gebunden, so müssten die basischen Salze nothwendig weit stärkere basische Eigenschaften haben.

Aus dem hier Entwickelten scheint somit genügend sicher zu folgen, dass wir bei dem hexavalenten Doppelchromatom drei verschiedenartige Valenzen haben. Nehmen wir an, was ja aus vielen Gründen wahrscheinlich sein dürfte, u. A. eben auch aus der Existenz der Rhodo- und Erythrochromsalze, dass $\overset{\text{VI}}{Cr_2}$ durch Vereinigung zweier tetravalenter Chromatome entstanden ist; nennen wir die nach aussen wirkenden Valenzen derselben α, β, γ, und lassen wir ferner α diejenige Valenz bezeichnen, an welcher die radicalen Atome Chlor u. s. w. in den Purpureosalzen, β diejenige, an

welcher das **basische** Hydroxyl in den basischen und die entsprechenden elektronegativen Radicale in den normalen Rhodosalzen, und γ diejenige, an welcher die entsprechenden Radicale in den Erythrosalzen gebunden sind, so erhalten wir folgende Symbole:

$$\begin{matrix} Cl\,\alpha \\ Cl\,\alpha \end{matrix} Cr_2\,[10\,NH_3]\,.\,Cl_4 \qquad \begin{matrix} Cl\,\beta \\ Cl\,\beta \end{matrix} Cr_2\,[10\,NH_3]\,.\,Cl_4$$

Chloropurpureochlorid — Roseochlorid

$$\begin{matrix} (HO)\,\alpha \\ Cl\,\beta \end{matrix} Cr_2\,[10\,NH_3]\,.\,Cl_4 \qquad \begin{matrix} (HO)\,\alpha \\ Cl\,\gamma \end{matrix} Cr_2\,[10\,NH_3]\,.\,Cl_4$$

Rhodochlorid — Erythrochlorid.

Aus dem ganzen Verhalten dieser Verbindungen lässt sich ferner mit grosser Wahrscheinlichkeit entnehmen, dass die zwei Chromatome in den Purpureo- und Roseosalzen symmetrisch verbunden sind, d. h. dass das eine derselben mit genau denselben Angriffspunkten nach aussen wirkt wie das andere; in den Rhodo- und Erythrosalzen dagegen unsymmetrisch, d. h. dass die nach aussen wirkenden Angriffspunkte des einen Chromatoms theilweise verschieden von denen des anderen sind. Dass solche Verhältnisse, welche **Blomstrand**[1]) mit genialem Scharfblick vorausgesehen hat, hier stattfinden, lässt sich kaum bezweifeln; besonders verdient auch hervorgehoben zu werden, dass die Rhodo- und Erythrosalze sehr leicht in Roseo- und Purpureosalze übergehen, während die umgekehrten Metamorphosen sich in keiner Weise vollziehen zu lassen scheinen; denn dass die symmetrische Constitution die stabilere sei, ist im Voraus anzunehmen.

Noch erübrigt es, die Bildungsweise dieser Verbindungen näher in's Auge zu fassen, um auch dadurch ihre Constitution kennen zu lernen. Wir erinnern daran, dass sie durch Oxydation von Chromchlorür-Ammoniak und ähnlichen Verbindungen entstehen. Das Chromchlorür-Ammoniak ist allerdings nur in Lösung bekannt und wegen seiner ausserordentlichen Neigung, sich zu oxydiren, vielleicht

---

[1]) Chemie der Jetztzeit, S. 309.

kaum in reinem Zustande darstellbar. Man darf aber sicher annehmen, dass die dunkelblaue Lösung des Chromchlorür-ammoniaks in Analogie mit

$CoCl_2, 6NH_3$ $CoBr_2, 6NH_3$ $CoJ_2, 6NH_3$
$NiCl_2, 6NH_3$ $NiBr_2, 6NH_3$ $NiJ_2, 6NH_3$
$FeCl_2, 6NH_3$

eine Verbindung, $Cr_2Cl_2, 6NH_3$, enthält. Wie solche Verbindungen aufzufassen sind, wird am deutlichsten klar aus dem chemischen Verhalten eines der am besten bekannten Salze dieser Art, ich meine das blaue schwefelsaure Kupferoxydammoniak. Die einigermaassen concentrirte und, um Zersetzung vorzubeugen, mit Ammoniak versetzte Lösung dieses Salzes giebt mit unterschwefelsaurem Natron: $(4NH_3, Cu)S_2O_6$; mit festem Jodkalium: $(4NH_3, Cu)J_2$; mit Jod in Jodkalium: $(4NH_3, Cu)J_2 . J_4$; mit Ammonium-Thalliumjodid: $(4NH_3, Cu)J_2, 2TlJ_3$; mit Kaliumquecksilberjodid je nach den Umständen: $(4NH_3, Cu)J_2, HgJ_2$ oder $(4NH_3, Cu)J_2, 2HgJ_2$, mit Ammoniumplatinchlorür: $(4NH_3, Cu)Cl_2, PtCl_2$, und ich kann hinzufügen, mit Natriumplatinchlorid: $(4NH_3, Cu)Cl_2, PtCl_4, 2H_2O$. Alle diese Verbindungen sind schwer löslich und krystallinisch. Da nun auch alle stabileren Metallammoniaksalze eben mit jenen Reagentien schwer lösliche und krystallinische Niederschläge erzeugen, und da ferner das Hydrat $(4NH_3, Cu).(OH)_2$ stark alkalisch und ätzend ist, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das schwefelsaure Kupferoxydammoniak und ähnliche Verbindungen den beständigeren Metallammoniaksalzen völlig analog aufzufassen sind. Aus dem magnetischen Verhalten solcher Verbindungen hat allerdings Wiedemann, was F. Rose[1]) hervorhebt, die entgegengesetzte Folgerung gezogen; es muss aber hierzu bemerkt werden, dass Wiedemann hier Kobaltoxydulsalze mit Kobaltoxydammoniaksalzen vergleicht, und dass solche Verbindungen nicht übereinstimmende magnetische Eigenschaften zeigen, kann nicht wundern. Dasselbe ist ja bei den Kupferoxydul- und Kupfer-

---

[1]) Untersuch. üb. ammoniak. Kobaltverbindgn. Heidelberg 1871, S. 28.

oxydsalzen, bei den Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzen der Fall. Jedenfalls glaube ich, dass man in obigem analogen chemischen Verhalten hinreichend Grund hat, jene Ammoniakverbindungen von demselben allgemeinen chemischen Gesichtspunkte wie die constanteren Platin-, Kobalt- und Chromammoniakverbindungen aufzufassen.

Hiervon ausgehend giebt auch Blomstrand dem schwefelsauren Kupferoxydammoniak die Formel $\overset{II}{Cu}\begin{matrix}H_3N.H_3N.O \\ H_3N.H_3N.O\end{matrix}SO_2$, Kolbe die Formel $\left.\begin{matrix}\overset{II}{Cu}H_6N_2 \\ H_6\end{matrix}\right\}N_2.O_2.SO_2$. Beide Formeln drücken wesentlich denselben Gedanken aus. Beide sollen bezeichnen, dass die Verbindung als Ammoniumsulfat aufzufassen ist, worin 2 At. Wasserstoff durch das substituirte Metallammonium CuH_6N_2 ersetzt sind. In Analogie hiermit nehme ich für das Chromchlorür-Ammoniak die Formel $\overset{II}{Cr}\begin{matrix}H_3N.H_3N.H_3N.Cl \\ H_3N.H_3N.H_3N.Cl\end{matrix}$ an, und ich werde nun zeigen, dass sich die Oxydation dieser Verbindung auf zwei verschiedene, aber überaus einfache Weisen vollzieht.

Im Vorhergehenden ist nachgewiesen, dass sich bei der Oxydation des Chrombromür-Ammoniaks basisches Rhodobromid, bei der des Chromjodür-Ammoniaks basisches Rhodojodid abscheidet. Wir sind daher durchaus berechtigt, anzunehmen, dass auch, wenn das Chromchlorür-Ammoniak schnell durch Luft oder Sauerstoff oxydirt wird, basisches Rhodochlorid entsteht. Allerdings kommt dieses Salz, seiner grösseren Löslichkeit wegen, nicht zur Abscheidung. Das Verhalten der Lösung zeigt aber deutlich genug die Bildung desselben an. Ist nämlich viel Salmiak zugegen, so zersetzt das basische Rhodosalz denselben unter Freimachung von Ammoniak, und das gebildete, in gesättigter Salmiaklösung unlösliche normale Rhodochlorid scheidet sich reichlich ab (S. 329). Ist nur wenig Salmiak zugegen, so verwandelt sich das basische Rhodochlorid in der ammoniakalischen Lösung schnell in basisches Erythrochlorid, welches allerdings nicht als solches, aber bei Zusatz von sehr überschüssiger ver-

dünnter Salpetersäure in Gestalt von normalem Erythronitrat gewonnen werden kann (S. 398).

Die Oxydation lässt sich aber auch ganz ohne Zutritt von Luft oder überhaupt freiem Sauerstoff vollziehen, nämlich durch Wasserzersetzung, und in diesem Falle wird hauptsächlich basisches Roseochlorid gebildet, während sich selbst aus sehr concentrirten Lösungen kaum Spuren von Rhodochlorid abscheiden. Treibt man z. B. die wie gewöhnlich aus 80 Grm. dichromsaurem Kali dargestellte, auf einmal reducirte Menge Chromchlorür in eine Flasche mit einem Gemisch von 700 Grm. Salmiak und 7—800 Ccm. conc. Ammoniak und von solcher Grösse, dass sie nach Uebertreiben des Chromchlorürs fast gänzlich von dem Gemisch gefüllt wird, und verschliesst man dann die Flasche durch einen Stopfen mit unter Wasser mündender Gasentwicklungsröhre, so dass die dunkelblaue Flüssigkeit von der Luft völlig abgesperrt wird, so entwickeln sich bald, unter Wärmeentwicklung und Rothwerden der Flüssigkeit, aber ohne Abscheidung von Rhodochlorid, etwa 5 Liter Wasserstoff (Rechn. 6), und zwar anfangs mit einer Geschwindigkeit von 100 bis 150 Ccm. in der Minute. Das Chromchlorür-Ammoniak entzieht somit einfach dem Wasser das Hydroxyl und lässt den dabei frei werdenden Wasserstoff entweichen. Das hierbei gebildete basische Roseochlorid zersetzt aber sofort den Salmiak unter Ammoniakentwicklung und geht in normales Salz über. Ja dieser secundäre Process ist hier von so grosser Bedeutung, d. h. der prädisponirende oder, wie wir jetzt lieber sagen, der thermische Einfluss dieser Bildung des normalen Salzes aus dem basischen und Salmiak ist so gross, dass eine salmiakfreie oder sehr wenig Salmiak enthaltende Lösung von Chromchlorür-Ammoniak gar nicht das Wasser zersetzt. Unter den als praktisch erkannten Bildungsbedingungen der Chrombasen, wo immer reichlich Salmiak zugegen ist, lässt sich dagegen die Oxydation durch Wasserzersetzung und somit die Bildung von Roseosalz kaum gänzlich vermeiden, am sichersten jedenfalls, wenn man eine grosse Flüssigkeitsoberfläche der Einwirkung reinen Sauerstoffs aussetzt (S. 329), viel schwieriger

beim Durchleiten oder Durchsaugen von Luft durch die Flüssigkeit. Dass sich Roseosalz in der durch Wasserzersetzung oxydirten Flüssigkeit sehr reichlich vorfindet, lässt sich sowohl direct wie indirect darthun. Versetzt man einige Cubikcentimeter derselben unter Abkühlung mit 2 bis 3 Vol. conc. Bromwasserstoffsäure, so scheidet sich bald ein gelber Niederschlag ab, der nach Absitzenlassen, Abgiessen der obenstehenden Flüssigkeit und wiederholter Decantation mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure, um Zink- und Ammoniaksalze zu entfernen, fast reines Roseobromid darstellt, wie solches durch Ferridcyankalium und durch ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Platinchlorid leicht und mit aller Sicherheit nachweisbar ist. Indirect geht die Gegenwart von Roseosalz daraus hervor, dass Christensen, was ich hier als Nachtrag seiner Arbeit über die Xanthochromsalze mittheile, gefunden hat, dass sich auch unmittelbar aus der oxydirten Flüssigkeit Xanthochromchlorid in reichlicher Menge darstellen lässt; letzteres Salz entsteht aber nur aus Roseochlorid.

Ausser dem basischen Rhodo- und Roseochlorid entsteht auch Luteochromchlorid, unter gewöhnlichen Umsiänden jedoch nur in geringer Menge und sicherlich nur als secundäres Produkt. Ueber die zur Bildung grosser Mengen des letzteren Salzes nöthigen Bedingungen werde ich in einer späteren Arbeit berichten.

Bei der Oxydation des Chromchlorür-Ammoniaks vollziehen sich daher hauptsächlich zwei Processe, welche, weil die gebildeten Verbindungen isomer sind, durch dieselbe Gleichung ausgedrückt werden können:

$$\begin{array}{l} Cr\begin{array}{l} H_3N.H_3N.H_3N.Cl \\ H_3N.H_3N.H_3N.Cl \end{array} \\ \\ +Cr\begin{array}{l} H_3N.H_3N.H_3N.Cl \\ H_3N.H_3N.H_3N.Cl \end{array} \end{array} + H_2O + O = \begin{array}{l} \quad OH \\ Cr\begin{array}{l} H_3N.H_3N.Cl \\ H_3N.H_3N.H_3N.Cl \end{array} \\ \;| \\ Cr\begin{array}{l} H_3N.H_3N.H_3N.Cl \\ H_3N.H_3N.Cl \end{array} \\ \quad OH \end{array} + 2NH_3$$

2 Mol. Chromchlorür-Ammoniak. — Bas. Rhodochromchlorid. Bas. Roseochromchlorid.

Mit Worten: 2 Mol. Chromchlorür-Ammoniak verlieren

2 Mol. Ammoniak und nehmen 2 At. Hydroxyl auf. Das Chromchlorür-Ammoniak oxydirt sich daher wesentlich auf dieselbe Weise wie wässriges Chromchlorür, das an der Luft sehr schnell Sauerstoff aufnimmt unter Bildung eines leicht löslichen basischen Chromchlorids, welches Peligot seiner Zeit analysirt hat:

$$\begin{matrix} CrCl_2 \\ +CrCl_2 \end{matrix} + H_2O + O = \begin{matrix} & OH \\ Cr & Cl \\ & Cl \\ | & Cl \\ Cr & Cl \\ & OH \end{matrix}.$$

Diese Analogie scheint mir meine oben dargelegte Auffassung, dass die basischen Hydroxyle der basischen Roseo- und Rhodosalze direct an Chrom gebunden sind, fester zu begründen.

Da sämmtliche bei der Oxydation entstehenden basischen Chloride beim Kochen mit überschüssiger Salzsäure in Chloropurpureochlorid übergehen, so versteht sich die reichliche Bildung des letzteren Salzes bei der gewöhnlichen Darstellungsweise desselben von selbst.

In Folge dieser ganzen Auseinandersetzung erhalten das Purpureo-, Roseo-, Rhodo- und Erythrochromchlorid sämmtlich die allgemeine Formel:

$$\begin{matrix} R.Cr\begin{matrix} H_3N.H_3N.Cl \\ H_3N.H_3N.H_3N.Cl \end{matrix} \\ R.Cr\begin{matrix} H_3N.H_3N.H_3N.Cl \\ H_3N.H_3N.Cl \end{matrix} \end{matrix} \quad \text{oder:} \quad \begin{matrix} R.CrH_6N_2.H_6N_2 & Cl \\ & H_6\Big\} N_2Cl_2, \\ R.CrH_4N_2.H_6N_2 & Cl \end{matrix}$$

wo R ein Aeq. elektronegatives Radical bezeichnet. $\begin{matrix} RCrH_6N_2 \\ RCrH_6N_2 \end{matrix}$ stellt ein Tetrammonium dar, das selbst 4 Wasserstoffatome in je $4NH_4$ substituirt. Das so entstandene neue Tetrammonium ist zur Hälfte als Chlorid vorhanden, und es wird dadurch möglich, dass es als divalentes Radical 2 At. Wasserstoff in 2 Mol. Chlorammonium vertreten kann. Dieses eigenthümliche Verhalten steht vielleicht damit im Zusammenhange, dass die Grundlage des Ganzen nicht ein einfaches

Metallatom, sondern ein Doppelatom ist. Das eigenthümliche Verhalten der verschiedenen Reihen erklärt sich daraus, dass R an ungleichartige Angriffspunkte des Chromdoppelatoms gebunden ist. Die Annahme solcher scheint schon durch die vielen Isomerien der Chromoxydsalze geboten; bei diesen ist jedoch der verschiedene elektrochemische Charakter der einzelnen Angriffspunkte schwer zu entwirren. Hier dagegen, wo die vier an Ammoniak gebunden und dadurch die zwei übrigen so zu sagen blosgelegt sind, tritt der eigenthümliche Charakter derselben deutlich hervor.

Sämmtliche Verbindungen sind hier als primäre Ammoniumsalze aufgefasst. Zur Annahme von secundären oder tertiären, wie es z. B. in den Formeln:

$$\begin{array}{l} R.Cr(NH_4)_2H_2N_2\,Cl \\ \quad | \qquad\qquad\qquad H_6 \Big\} N_2Cl_2 \\ R.Cr(NH_4)_2H_2N_2\,Cl \end{array} \quad \text{oder:} \quad \begin{array}{l} R.Cr(NH_4)_4H_2N_2Cl_2 \\ \quad | \\ R.Cr(NH_4)_2H_4N_2Cl_2 \end{array}$$

angedeutet ist, liegt in den bisher bekannten Eigenschaften dieser Salze keine Veranlassung, ob auch die Möglichkeit solcher Verbindungen, besonders nach der merkwürdigen Beobachtung Troost's, dass sich Ammoniaksalze bei niederer Temperatur mit Ammoniak zu wahren Verbindungen vereinigen können, nicht geläugnet werden kann.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Cand. O. Christensen für den Eifer und das Geschick, mit welchem er mir, besonders bei der Darstellung des Rhodochromchlorids in grösserem Maassstabe, behülflich war, meinen besten Dank auszusprechen.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, April 1882.

Schwefelarsen in wässriger Lösung;

von

Hans Schulze.

Bekanntlich vermag Schwefelwasserstoff eine rein wässrige Auflösung von arseniger Säure nicht oder doch nicht vollständig auszufällen. Nach meiner Kenntniss ist Berzelius der Einzige, welcher die Frage nach der Ursache dieser auffallenden Erscheinung in's Auge gefasst hat. Wenigstens ist die darauf bezügliche kurze Darlegung in seinem Lehrbuche[1]), die übrigens mehr dazu bestimmt scheint, zum Studium des Gegenstandes anzuregen, als denselben endgiltig zu erledigen, bis jetzt die einzige originelle geblieben.

Berzelius berichtet, dass das durch Schwefelwasserstoff gebildete Schwefelarsen in einem gewissen Grade mit gelber Farbe in Wasser löslich sei, und dass man diese Lösung am besten durch Zerlegung wässriger arseniger Säure mittelst Schwefelwasserstoff erhalte. Die Lösung sei indess wohl mehr als eine Suspension von durchsichtigen Theilen zu betrachten, da sich das Schwefelarsen aus ihr allmählich abscheide. Nach Versuchen von Pfaff[2]) sei zu vermuthen, dass im Anfange der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs eine Verbindung von arseniger Säure mit Arsensulfür entstehe. Wende man zur Fällung einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff an, und lasse man hierauf die Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche stehen, so erhalte man nur Arsensulfür. Dasselbe finde statt, wenn man die Lösung zuvor mit Salzsäure versetze, weil dann die arsenige Säure von dieser bis zu ihrer Zerlegung zurückgehalten werde.

Aus dieser Darlegung ist nicht mit genügender Klarheit zu ersehen, ob Berzelius in der Entstehung eines Oxysulfuretes die Ursache für die Unvollständigkeit der Ausfällung des Schwefelarsens aus neutralen Lösungen zu suchen

---

[1]) Wöhler's Uebersetzung. 5. Aufl. Bd. II. S. 269.

[2]) Dieselben scheinen nicht veröffentlicht worden zu sein.

geneigt ist, oder ob er überhaupt nur die für Beurtheilung dieser Frage ihm wichtig scheinenden Thatsachen zu registriren beabsichtigte. Das „Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie" ist das einzige Werk, welches nächstdem die angeregte Frage berührt, und zwar geschieht dies mit den Worten:

„beim Sättigen gelöster arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff wird die Flüssigkeit gelb, ohne dass sich ein Niederschlag bildet, so dass die nicht zersetzte arsenige Säure die Abscheidung von der Flüssigkeit zu verhindern scheint." [1])

Die Unbestimmtheit dieser aus genannter Quelle hergeleiteten Auffassung liegt klar zu Tage. Auch tragen die von Berzelius angeführten Thatsachen keineswegs den Charakter der Abgeschlossenheit an sich. Warum — muss man sich fragen — geht die arsenige Säure nicht bereits bei einfacher Sättigung ihrer wässrigen Lösung mit Schwefelwasserstoff vollständig in Sulfür über und warum erst beim Stehen in geschlossenem Gefässe? Worin beruht der im selben Sinne wirksame Einfluss eines Zusatzes von Salzsäure? Welche Eigenschaften kommen der problematischen Verbindung von arseniger Säure mit Arsensulfür zu, und warum widersteht diese der weiteren Einwirkung des Schwefelwasserstoffs? Auf alle diese Fragen bleiben wir ohne Antwort. Die bei der Zersetzung neutraler Lösungen von arseniger Säure durch Schwefelwasserstoff auftretenden Erscheinungen und Produkte sind eben niemals eingehender experimenteller Prüfung unterworfen worden.

Bei den ersten Versuchen, durch eigenes Studium tieferen Einblick in die bei dieser so einfachen Reaction in's Spiel kommenden Verhältnisse zu gewinnen, bediente ich mich einer wässrigen Auflösung krystallinischer arseniger Säure, die im Liter genau 10 Grm. der letzteren enthielt. Leitet man in eine solche Lösung Schwefelwasserstoff ein, so färbt sie sich schon nach Eintritt weniger Blasen des Gases gelb; dann verliert sie mehr und mehr ihre Klarheit;

---

[1]) Neues Handw. Bd. I. S. 292.

an der Oberfläche bilden sich äusserst dünne, goldgelbe Häutchen, die in der bewegten Flüssigkeit untersinken und dann als zarte Flocken in derselben kreisen, in der Ruhe aber grösstentheils zu Boden sinken. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung ist rothgelb gefärbt und trübe. Beim Filtriren läuft sie auch durch mehrfache Papierlagen unverändert trübe durch, wie es scheint, nur von dem erwähnten zartflockigen Sulfüre befreit, dessen Menge übrigens unbedeutend ist. Sie beträgt nach mehreren, mit Hilfe gewogener Asbestfilter ausgeführten Bestimmungen nur 1—1,5% von derjenigen Quantität, die bei vollständiger Umwandlung der arsenigen Säure in Schwefelarsen entstehen würde. Das abfiltrirte Sulfür hat nach dem Trocknen talkig-schuppige Beschaffenheit und lässt sich zufolge seiner feinen Zertheilung wie Talkpulver auf die Haut einreiben; im Uebrigen zeigt es alle bekannten Eigenschaften des Arsentrisulfides.

Das trübe Aussehen der von ihm abfiltrirten Lösung scheint von einer überaus feinen, jedem Filter spottenden Suspension von Schwefelarsentheilchen herzurühren. Die Trübung ist jedoch nur eine scheinbare. Im durchfallenden Licht ist die Flüssigkeit vollständig klar, wie sich an den im Trichterhalse niederfliessenden Tropfen, am besten aber in Gefässen mit planparallelen Wänden erkennen lässt. Ihr trübes Aussehen im reflectirten Lichte aber verdankt sie einer ausgezeichneten Fluorescenz, vermöge welcher sie im auffallenden Lichte röthlichgelb und undurchsichtig, im durchfallenden klar und gelbroth erscheint. Dass wir es hier nicht mit einer sogenannten falschen, durch Reflexion entstandenen Fluorescenz zu thun haben, wie wir sie an Flüssigkeiten beobachten, die äusserst fein vertheilte feste Partikelchen enthalten (z. B. an Goldlösungen, die in stark verdünntem Zustande durch schweflige Säure reducirt wurden und im auffallenden Lichte braun, im durchfallenden blau und fast klar erscheinen), lehrt die mikroskopische Prüfung, bei der unsere Lösung ein gelbes klares Gesichtsfeld und durchaus keine festen Partikel erkennen lässt. Stärker verdünnte Flüssigkeiten besitzen die rein gelbe Farbe der Kaliumchromatlösungen und in engen Gefässen keine Fluorescenz

mehr. Dies mag der Grund sein, weshalb diese interessante Eigenschaft bisher der Beobachtung entging. Berzelius glaubt die gelben Lösungen nicht als wahre Lösungen, sondern als Suspensionen von durchsichtigen Schwefelarsentheilen betrachten zu müssen. Es giebt indess kein Kriterium einer wahren Lösung, das nicht bei diesen zu finden wäre. Selbst wenn, wie Berzelius als Grund für jene Bezeichnung angiebt, das Schwefelarsen aus der gelben Flüssigkeit allmählich niederfiele, so wäre dies noch nicht genügend, derselben den Charakter einer Lösung abzusprechen.

Die mit Schwefelwasserstoff behandelte und überschüssiges Gas enthaltende Flüssigkeit ist frei von arseniger Säure. Diese ist vielmehr vollständig in Arsentrisulfid übergegangen, wie folgende analytische Bestimmungen beweisen.

50 Ccm. der Arsenigsäurelösung von oben augegebenem Gehalte wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt, filtrirt, durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Gase befreit und dann mit Brom bei Gegenwart von Alkali oxydirt. Aus der einen Hälfte der Lösung wurde dann die entstandene Arsensäure durch Magnesiummischung, aus der anderen die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt. Dabei wurden erhalten:

						Atomgew.-Verh.	
0,3885	Grm.	$Mg_2As_2O_7$	= 0,1880	Grm.	As.	25,07	2
0,8818	„	$BaSO_4$	= 0,1211	„	S.	37,84	3

Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit enthält also Arsen und Schwefel im Atomgewichtsverhältnisse 2 : 3 und ist mithin frei von arseniger Säure.

Noch bequemer und schärfer liess sich die Vollständigkeit der Umwandlung der arsenigen Säure in Arsentrisulfid auf folgende Weise erkennen.

50 Ccm. der Arsenigsäurelösung wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann ohne vorherige Filtration in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Es blieb dabei ein Rückstand von Arsentrisulfid im Gewichte von 0,6208 Grm., während das in Action getretene Quantum von 0,5000 Grm. As_2O_3 der Rechnung nach 0,6212 Grm. Sulfür liefern mussten.

So verwandelt denn der Schwefelwasserstoff eine neutrale Auflösung von arseniger Säure in eine wässrige Auflösung von Arsentrisulfid. Die Meinung aber, dass es nicht angegriffene arsenige Säure sei, welche die Abscheidung des Sulfüres in seiner bekannten unlöslichen Gestalt verhindere, ist eine irrige.

Die wässrige Schwefelarsenlösung ist durch eine hohe Färbekraft ausgezeichnet. Bei einer Verdünnung von 1:10000 ist die Färbung im Literkolben weingelb; auch die Fluorescenz ist noch sehr deutlich und an die des Uranglases erinnernd. Eine Auflösung mit 1 Thl. Arsentrisulfid in 100000 Thln. Wasser zeigt im Literkolben unverkennbar eine sehr lichtgelbe Farbe und noch Spuren von Fluorescenz.

Das wasserlösliche Schwefelarsen ist eine Colloidsubstanz. In einen durch Pergamentpapier abgeschlossenen Dialysator gebracht, lässt die gelbe Lösung die äussere Flüssigkeit auch nach wochenlangem Stehen noch völlig wasserhell, so dass nicht einmal Spuren zu diffundiren scheinen. Aus einem Gemisch von Arsensulfür- und Arsenigsäurelösung diffundirt alle arsenige Säure durch die Membran hindurch und lässt reine Schwefelarsenlösung zurück.

Die aus amorpher arseniger Säure bereiteten Lösungen gleichen übrigens den oben beschriebenen in allen Stücken.

Ausser der relativ verdünnten Arsentrisulfidlösung, die zu den bisherigen Untersuchungen diente und deren Concentration ungefähr 1:80 ist, wurden auch stärker concentrirte Lösungen bereitet. Leitet man in eine wässrige arsenige Säure, die — um einen ganz bestimmten Fall zu wählen — im Liter 62,4 Grm. enthält und demgemäss eine Concentration von 1:15 besitzt, Schwefelwasserstoff ein, so wird die Flüssigkeit binnen Kurzem undurchsichtig und bedeckt sich mit schaumigen Auftreibungen festen Sulfürs. Die mit dem Gase gesättigte Lösung geht leicht durch's Filter und lässt relativ geringe Antheile Schwefelarsen von früher geschilderter Beschaffenheit zurück. Sie hat dann ganz das Aussehen einer gelben Milch, ist indess keine Emulsion, denn in dünner Schicht (z. B. zwischen zwei Glasplatten gebracht) erscheint sie als gelbes durchsichtiges Liquidum und auch

unter dem Mikroskop völlig homogen. Schon in wenig dicken Schichten ist die Flüssigkeit opak, erlangt aber durch Verdünnen mit Wasser Durchsichtigkeit und lässt dann das Licht je nach der Concentration mit gelber oder gelbrother Farbe durch. Sehr bemerkenswerth ist, dass die durch Verdünnen concentrirter Flüssigkeiten erhaltenen, mit den direct bereiteten Lösungen gleichen Concentrationsgrades nicht in allen Eigenschaften übereinstimmen. Erstere stehen den letzteren an Durchsichtigkeit bedeutend nach und zeigen im reflectirten Lichte ein mehr oder minder reines Gelb, im Gegensatz zu dem rothgelben Farbtone, den direct erhaltene verdünnte Lösungen besitzen. Es geht daraus hervor, dass die Eigenschaften concentrirter Lösungen nicht blos graduell von denen unmittelbar gewonnener verdünnter Lösungen verschieden sind. Dampft man übrigens eine verdünnte rothgelbe Lösung auf etwa ein Drittel ihres Volums ein, und verdünnt alsdann wieder auf das ursprüngliche Volum, so treten beim Vergleiche der so erhaltenen mit der ursprünglichen Flüssigkeit die erwähnten Unterschiede gleichfalls in sehr auffälliger Weise hervor.

Der Concentration der durch Behandeln wässriger arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff gewonnenen Arsensulfürlösung ist durch die geringe Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser eine Grenze gesetzt. Dieselbe lässt sich indess überschreiten, wenn man in der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit neue Mengen von arseniger Säure auflöst, abermals Gas einleitet und das Verfahren mehrmals wiederholt, schliesslich aber die Flüssigkeit von ausgeschiedenem festen Sulfüre befreit. Die concentrirteste Lösung, die ich auf solchem Wege zu erhalten vermochte, enthielt 37,46 % As_2S_3 (6,7719 Grm. in 18,0789 Grm. Lösung), so dass also 1 Thl. As_2S_3 in 1,67 Thln. Wasser gelöst war. Sie gleicht einer intensiv gelben Milch, ist jedoch unter dem Mikroskop durchsichtig und klar.

Die verdünnten weingelben Schwefelarsenlösungen sind beständig, und auch die concentrirteren verändern sich beim Stehen in gut verschlossenen Gefässen nur wenig. In der klaren gelbrothen Flüssigkeit, die zu den ersten Versuchen

diente, erschienen einige Tage nach ihrer Bereitung zarte Flocken unlöslichen Sulfürs, denen gleichend, die bei der Darstellung selbst entstehen; auf der Oberfläche aber erschienen dünne Häutchen ausgeschiedenen Schwefelarsens. Nach zweimonatlichem Stehen betrug die Menge unlöslich gewordenen Sulfürs nur 0,95 % von der Gesammtmenge. In verticalen engen Röhren beginnt diese Lösung nach einiger Zeit sich von oben herein wenig, aber merkbar zu lichten, indem die gelbrothe Farbe einem reinen Gelb und dieses wieder helleren Tönen weicht. Nach unten zu gewinnt die Färbung an Tiefe und am Boden lagern sich geringe Mengen Schwefelarsen ab. Durch Verdünnen concentrirterer Lösungen bereitete Flüssigkeiten derselben Concentration unterliegen dieser Veränderung in weit höherem Grade; sie sind also unbeständiger, und zwar um so mehr, je concentrirter die ursprüngliche Lösung war. Auch concentrirte Lösungen selbst scheiden beim Stehen allmählich unlösliches Schwefelarsen ab. Da diese Veränderungen auch in sorgfältig gereinigten und zugeschmolzenen Röhren eintreten, so ist deren Ursache nicht in äusseren Einflüssen, sondern in den Eigenschaften der Flüssigkeiten selbst zu suchen. Verdünnte weingelbe Lösungen von der Concentration 1:500 sind nach nunmehr dreimonatlichem Stehen ganz unverändert geblieben.

Durch erhöhte Temperatur werden die Schwefelarsenlösungen ganz wenig beeinflusst. Man kann sie stundenlang im Sieden erhalten, ohne dabei merkliche Veränderungen wahrzunehmen — abgesehen von einer steten, jedoch quantitativ sehr unbedeutenden Entwicklung von Schwefelwasserstoff, die von der Zersetzung des Sulfürs durch Wasser herrührt. Die denselben Gegenstand betreffende Angabe in Rose's „Handbuch der analytischen Chemie": „Schwefelwasserstoffwasser bringt in der wässrigen Auflösung (der arsenigen Säure) eine gelbe Färbung und nach längerer Zeit oder beim Erhitzen einen Niederschlag von Dreifach-Schwefelarsen hervor" muss darum insofern bestritten werden, als der freiwillige Zerfall der Lösungen überaus lange Zeit beansprucht und bei starker Verdünnung überhaupt nicht einzutreten scheint, dass aber namentlich die Erhitzung von

keinem merkbaren Einflusse auf die Abscheidung unlöslichen Sulfüres ist.

Bei freiwilligem Verdunsten hinterlassen die Schwefelarsenlösungen einen glänzenden Firniss von gelber oder gelbbrauner Farbe, der aus reinem Arsentrisulfid besteht. Dampft man verdünnte Lösungen (1:100) auf dem Wasserbade ein, so besteht der Rückstand aus dünnen zusammengerollten Häutchen von hellziegelrother Farbe, die beim Zerreiben ein hochgelbes Pulver geben. Wird während des Verdunstens wiederholt neue Lösung zugegeben, oder unterwirft man concentrirte Flüssigkeiten der Verdampfung, so bleibt das Schwefelarsen in Gestalt rothgelber bis rein gelber Stückchen von glänzendem muscheligem Bruche zurück. Alle diese Rückstände bestehen aus reinem wasserfreien Trisulfid und sind auch dann, wenn sie durch Verdunsten im Vacuum erhalten wurden, in Wasser unlöslich. Mit der Verdunstung des Lösungsmittels geht also unter allen Umständen auch die Löslichkeit des Sulfürs verloren.

Fein vertheilte amorphe Kohle, die bekanntlich viel gelöste Substanzen ihren Lösungen entzieht, namentlich aber Pigmente an sich reisst, vermag auch Schwefelarsenlösungen zu entfärben. Thierkohle, welcher diese Eigenschaft in besonders hohem Grade innewohnt, schlägt schon in der Kälte, weit rascher aber beim Kochen, den gesammten Gehalt an Schwefelarsen nieder — und zwar auch dann, wenn sie durch Auskochen mit Salzsäure vom grössten Theile ihrer anorganischen Bestandtheile, jedenfalls aber von sämmtlichen etwa vorhandenen wasserlöslichen Stoffen befreit worden war. Dies sei ausdrücklich bemerkt, weil nur in solchem Falle die Ausfällung des Sulfürs der Flächenanziehung der Kohle zugeschrieben werden kann.

Denn nicht nur freie Säuren, sondern auch lösliche Salze mannigfacher Art sind im Stande, das lösliche colloide Schwefelarsen in die gewöhnliche unlösliche Modification überzuführen. Es ist darum zur Ausfällung des Arsentrisulfids aus einer Lösung von arseniger Säure mittelst Schwefelwasserstoff keineswegs nöthig, dass diese sauer sei; es genügt vollständig, wenn sie neben arseniger Säure gelöste

Salze enthält. Die Salze sind nun — ebenso wie die verschiedenen Säuren — in ihrer Einwirkung auf Schwefelarsenlösungen einander durchaus nicht gleichwerthig. Dass Salzsäure, Schwefel- und Salpetersäure schon in verdünntem Zustande die gelben Flüssigkeiten ausfällen, ist längst bekannt; andere Säuren vermögen dies nur in stark concentrirtem Zustande, und noch andere sind völlig wirkungslos. Aehnliche Unterschiede ergeben sich, wenn man die Fähigkeiten der Salze und anderer löslicher Stoffe, das Arsensulfür aus seinen Lösungen abzuscheiden, mit einander vergleicht.

Um durch Ermittelung von Zahlenwerthen ein bestimmtes Bild von der Grösse dieser Differenzen zu gewinnen, wurden zunächst Lösungen bereitet, die in je 100 Ccm. genau 10 Grm. der betreffenden Substanzen enthielten. Diese Lösungen wurden dann aus einer Bürette allmählich zu je 100 Ccm. einer Schwefelarsenlösung hinzugefügt, die in diesem Volumen 1 Grm. As_2S_3 enthielt, — und zwar so lange, bis vollständige Ausfällung eingetreten war. Die in dieser Richtung angestellten Versuche wurden indess bald wieder aufgegeben, denn es stellte sich heraus, dass der Punkt, wo die Abscheidung des Sulfürs gerade beendet war, sich nicht mit befriedigender Schärfe treffen liess. Giebt man nämlich die Salzlösungen tropfenweise zur Schwefelarsenlösung hinzu, so beobachtet man folgende Erscheinungen. Anfangs bleibt die gelbe Flüssigkeit ganz unverändert; dann wird sie allmählich und ohne scharfen Uebergang trübe und endlich zu einer undurchsichtigen gelben Emulsion. Das ausgeschiedene Schwefelarsen bleibt hartnäckig in der Flüssigkeit suspendirt und kann weder durch Kochen, noch durch heftiges Schütteln zum Absitzen gebracht werden. Es verhält sich demnach wie der äusserst fein vertheilte Schwefel, der bei der Reaction von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure in rein wässriger Lösung entsteht, oder wie so mancher andere fein vertheilte Niederschlag, der sich bei Abwesenheit gelöster Salze lange in der Flüssigkeit schwebend erhält. Die Abscheidung des Schwefels in flockiger Form geschieht leicht auf Zusatz von Salzlösungen — eine That-

sache, die Schaffner und Helbig beim zweiten Theile ihres Verfahrens zur Regeneration des Schwefels aus Sodarückständen praktisch verwerthet haben, indem sie Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösungen auf einander einwirken lassen. So bedarf denn auch die bei der Ausfällung von Arsensulfürlösungen auf geschildertem Wege zunächst entstehende Emulsion eines weiteren Zusatzes an ausfällender Lösung, damit sich das Sulfür zusammenballe und die Flüssigkeit klar werde. Das schliesslich im Ganzen verbrauchte Lösungsquantum hat dann theils zur Ueberführung des colloiden Schwefelarsens in die unlösliche Modification, theils aber dazu gedient, die Emulsion der letzteren zu zerstören. Den Moment aber zu erkennen, wo jene Function gerade beendet ist und diese eben beginnt, ist ein Ding der Unmöglichkeit.

War es demnach auf diesem Wege nicht möglich, brauchbare Resultate zu gewinnen, so führten dagegen folgende Erwägungen zu einer guten Methode, die quantitativ verschiedene Wirksamkeit gelöster Stoffe gegen lösliches Schwefelarsen in Zahlen zu fixiren. Bei jenen ersten Versuchen waren gleiche Volume derselben Schwefelarsenlösung mit Auflösungen von Salzen und Säuren desselben Concentrationsgrades bis zur völligen Ausfällung titrirt worden. Die Versuchsbedingungen lassen sich nun derart abändern, dass man die Concentration der fällenden Flüssigkeit variabel gestaltet, das Volum der Arsensulfürlösung aber so klein wählt, dass man es dem der Salzlösung gegenüber vernachlässigen kann, wobei denn auch die Menge des vorhandenen Arsensulfürs ausser Acht gelassen werden darf. Die Aufgabe gestaltet sich dann derart, dass für jede lösliche Substanz der **Verdünnungsgrad zu ermitteln ist, bei dem ihre fällende Wirksamkeit gerade aufhört.** Diese Grenzverdünnung giebt dann das Quantitätsverhältniss zwischen Substanz und Wasser an, bei dem die fällende Energie der ersteren durch das Bestreben des Wassers, den colloidalen Zustand des Schwefelarsens zu erhalten, gerade im Gleichgewicht erhalten wird. Je verdünnter die zur Fällung

noch genügende Auflösung einer Substanz ist, um so kräftiger muss die Einwirkung sein, die sie auf das lösliche Sulfür ausübt. Drücken wir die verschiedenen Verdünnungsgrade in üblicher Weise durch Proportionen derart aus, dass wir die Menge der gelösten Stoffe = 1 setzen, so sind die das zugehörige Wasserquantum betreffenden Zahlen den Fällungsenergieen (es sei der Kürze wegen gestattet, für die folgenden Erörterungen diese Bezeichnung beizubehalten) direct proportional.

Zur Aufsuchung der Grenzverdünnung einer Substanz ist oft eine lange Reihe von Einzelversuchen nothwendig, bei denen in systematischer Folge Lösungen verschiedener Concentration auf ihr Verhalten gegen Arsensulfür zu prüfen sind. Bei jedem dieser Versuche wurden etwa 10 Ccm. der Lösung eines Stoffes im Reagenscylinder mit zwei bis drei Tropfen Schwefelarsenlösung versetzt. Dabei wird diese entweder sofort getrübt oder sie bleibt klar und nimmt dann eine gelbe Färbung an. Im letzteren Falle muss der Versuch mit einer stärkeren Concentration wiederholt werden; im ersteren aber bereitet man mit Hilfe der zu concentrirten Lösung verdünntere und lernt so durch fortgesetztes systematisches Probiren den Grenzverdünnungsgrad in immer engeren Grenzen, endlich aber ihn selbst kennen.

Der Eintritt der Ausfällung ist jedoch ausser von dem Verdünnungsgrade der Lösungen noch von einigen anderen Factoren abhängig, deren Einfluss immer der gleiche sein muss, wenn man brauchbare Vergleichswerthe erhalten will. Die Wirksamkeit dieser Factoren lässt sich am besten an einem Beispiele demonstriren. Verdünnte Schwefelsäure mit 9,8 Grm. H_2SO_4 im Liter (Zehntel-Normalsäure) fällt die zugetropfte Arsensulfürlösung sofort aus; eine solche von dreifacher Verdünnung, d. h. mit 3,267 Grm. H_2SO_4 im Liter, bleibt dagegen auf Zusatz der gelben Lösung auch bei längerem Stehen klar. Bei sehr heftigem Durchschütteln wird sie jedoch schwach getrübt, und die gleiche Veränderung erleidet sie beim Kochen. Schüttelt man die heisse Flüssigkeit tüchtig durch, so wird die Trübung immer stärker; endlich ballt sich das Sulfür zusammen und sinkt in der wasser-

hell werdenden Lösung zu Boden. Ist man aber der Grenzverdünnung näher, enthält z. B. die Säure 3,6 Grm. H_2SO_4 im Liter, so wird die anfangs entstehende klare gelbe Lösung schon beim Stehen trübe, und zwar sind die Erscheinungen derart, dass die gelbe Farbe in eine rothgelbe und diese wiederum in eine gelbrothe übergeht, während die anfangs vollkommene Pellucidität mehr und mehr abnimmt und die Flüssigkeit schliesslich ganz undurchsichtig wird. Die bereits in dieser Umwandlung begriffenen Lösungen scheiden beim Durchschütteln sehr rasch unlösliches Sulfür aus.

Bei der Ausfällung des löslichen Arsensulfürs sind also auch Temperatur, mechanische Bewegung und Zeit von sehr merkbarem, wenn auch geringerem Einfluss als der Verdünnungsgrad der zur Fällung dienenden Flüssigkeit. Um nun bei den Beobachtungen alle jene Factoren in gleichem Maasse zur Geltung kommen zu lassen, und ihren Einfluss damit zu eliminiren, muss man immer unter gleichen äusseren Umständen arbeiten. So wurde denn für die unten verzeichneten Körper stets diejenige Verdünnung ermittelt, bei welcher die in der Kälte zugesetzte, durch einmaliges Umkehren des Reagensglases vertheilte Schwefelarsenlösung in den ersten Augenblicken nur Gelbfärbung hervorruft, binnen fünf Secunden aber Trübung erzeugt.

Die auf solche Weise ermittelten und auf krystallwasserfreie Substanzen bezogenen Grenzverdünnungen waren nun folgende:

Salzsäure	1 : 555	Mangansulfat . . .	1 : 2860
Salpetersäure . . .	1 : 276	Nickelsulfat	1 : 3440
Schwefelsäure . . .	1 : 255	Eisensulfat ($FeSO_4$) .	1 : 2380
Schweflige Säure (SO_2)	1 : 138	Aluminiumsulfat . .	1 : 52600
Oxalsäure	1 : 65	Thalliumsulfat (Tl_2SO_4)	1 : 799
Phosphorsäure (H_3PO_4)	1 : 26		
Essigsäure	1 : 0,18	Kaliumchlorid . . .	1 : 137
		Kaliumbromid . . .	1 : 103
Kaliumsulfat . . .	1 : 76	Kaliumjodid	1 : 55
Natriumsulfat . . .	1 : 129	Lithiumchlorid . . .	1 : 127
Ammoniumsulfat . .	1 : 188	Natriumchlorid . . .	1 : 212
Calciumsulfat . . .	1 : 2780	Ammoniumchlorid . .	1 : 207
Magnesiumsulfat . .	1 : 2630	Bariumchlorid . . .	1 : 2860
Zinksulfat	1 : 3330	Calciumchlorid . . .	1 : 4370

Substanz	Grenzverdünnung
Magnesiumchlorid	1 : 10000
Eisenchlorid	1 : 50000
Aluminiumchlorid	1 : 83000
Chromchlorid	1 : 20000
Kaliumnitrat	1 : 84
Natriumnitrat	1 : 117
Ammoniumnitrat	1 : 138
Bariumnitrat	1 : 2080
Kaliumchlorat	1 : 88
Calciumhydrocarbonat	1 : 3120

Substanz	Grenzverdünnung
Kaliumtartarat	1 : 85
Kaliumoxalat	1 : 81
Natriumacetat	1 : 78
Harnstoff	1 : 25
Ferroammoniumsulfat	1 : 1160
Kaliumaluminiumalaun	1 : 50000
Kaliumeisenalaun	1 : 55500
Kaliumchromalaun	1 : 25000
Ferrocyankalium	1 : 67
Ferridcyankalium	1 : 81

Kalte concentrirte Auflösungen von Borsäure, arseniger Säure, Weinsäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Rohrzucker, Chloralhydrat, sowie absoluter Alkohol und Glycerin mischen sich mit der Arsensulfürlösung, ohne sie sonst zu verändern; einige von diesen Stoffen, wie Borsäure und Benzoësäure, wirken auch in heissem concentrirten Zustande nicht fällend ein. Kohlensäure lässt gleichfalls kalte und heisse Lösungen völlig klar.[1])

Die Fällungsenergieen verschiedener Substanzen weichen demnach in hohem Grade von einander ab; sie sind bei einigen auch im concentrirtesten Zustande gleich Null, bei anderen dagegen so bedeutend, dass sie noch bei Verdünnungen von 1 : 50000 zum Ausdruck gelangen. Auf Grund der ermittelten Grenzverdünnungen lässt sich leicht berechnen, welche Mengen Schwefelarsen aus den gelben Lösungen verschiedener Concentrationen durch 1 Gewichtstheil irgend

---

[1]) Viele andere Stoffe, und nicht nur solche alkalischer Natur, wirken chemisch ein. Ohne die betreffenden mannigfaltigen Reactionen an dieser Stelle eingehender zu berücksichtigen, will ich nur andeuten, dass Kaliumpermanganat und -bichromat die Arsensulfürlösungen oxydiren, sowie dass Salzlösungen, die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe enthalten, Niederschläge erzeugen, die zum Theil wahrscheinlich Sulfosalze sind. Uebrigens wirken auch fein zertheilte Metalle, Metalloxyde und unlösliche Salze chemisch auf Schwefelarsenlösungen ein. Unlösliches, frisch gefälltes Sulfür scheint in allen Fällen derselben Umsetzungen fähig zu sein Weitere Mittheilungen behalte ich mir vor.

einer Substanz niedergeschlagen werden können — oder auch, welche Menge der letzteren in einer Arsenigsäurelösung vorhanden sein muss, damit Schwefelwasserstoff aus derselben Sulfür niederschlage.

1 Mgrm. Eisenchlorid wirkt noch bei Anwesenheit von 50000 Mgrm. Wasser auf lösliches Sulfür fällend ein. Bei Verwendung einer Schwefelarsenlösung von der Concentration 1:50 wird darum 1 Mgrm. Eisenchlorid gerade noch die in 50 Ccm. vorhandene Menge Sulfür, d. i. 1000 Mgrm., auszufällen im Stande sein. — Das mit weit geringerer Fällungsenergie begabte Kaliumchlorid verliert seine Wirkungsfähigkeit bereits dann, wenn es mit der 137fachen Menge Wassers verdünnt ist; 1 Mgrm. dieses Salzes vermag darum höchstens 0,137 Ccm. jener Arsensulfürlösung, und mithin die in diesem Volum enthaltene geringe Quantität von 2,74 Mgrm. As_2S_3 niederzuschlagen.

Aus einer Schwefelarsenlösung von der Concentration 1:50 fällt darum

Eisenchlorid	das	1000fache,
Kaliumchlorid	„	2,74fache

des eigenen Gewichtes an Arsentrisulfid aus.

Es hätte vielleicht dieser vergleichenden Umrechnungen nicht bedurft, um nachzuweisen, dass die Fällungsenergieen in keiner Beziehung zu den Moleculargewichten stehen. Damit wird lediglich bestätigt, was nach allen beobachteten Thatsachen nicht anders erwartet werden konnte, — dass wir nämlich in der Abscheidung des Schwefelarsens aus Lösungen nicht die Wirkung chemischer Verwandtschaften zu erblicken haben.

Trotzdem walten zwischen der Grösse der Fällungsenergieen und der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Substanzen und namentlich der Salze zweifellos Beziehungen ob, die allerdings zur Zeit noch in Dunkel gehüllt sind. Schon ein flüchtiger vergleichender Blick auf die ermittelten Zahlenwerthe offenbart gewisse Regelmässigkeiten, die in manchen Richtungen so durchgreifender Natur sind, dass die Versuchung nahe liegt, sie zu Gesetzmässigkeiten zu erheben. Andeutungen derselben traten schon nach Er-

mittelung weniger Werthe hervor, was mich veranlasste, durch Berücksichtigung einer ziemlich beträchtlichen Menge von Stoffen und namentlich von Salzen ein zur Formulirung jener Regelmässigkeiten genügendes Beobachtungsmaterial zu sammeln.

Die Fällungsenergie der mit schwachen Affinitäten begabten anorganischen Säuren ist im Allgemeinen weit geringer als die der stärkeren, sinkt sie doch bei Borsäure, arseniger Säure und Kohlensäure sogar auf Null herab. Die organischen Säuren sind fast ohne Ausnahme gleichfalls nicht im Stande, Schwefelarsenlösungen niederzuschlagen. Auch andere organische Stoffe müssen im Allgemeinen als hierzu unfähig bezeichnet werden.

Durchgreifendere Regelmässigkeiten treten uns entgegen, wenn wir die für Salze ermittelten Grenzverdünnungen vergleichen.

Als erste und wichtigste Regel ergiebt sich zunächst, dass die Fällungsenergie der Salze vorzugsweise durch die Natur des Metalls bestimmt wird und nur zuweilen und in nur geringem Grade von der Natur der Säure abhängig zu sein scheint. Dies geht am klarsten daraus hervor, dass die Salze eines und desselben Metalles bezüglich ihrer Fällungsenergie relativ wenig Abweichungen zeigen, gleichviel ob die Säure organisch oder anorganisch, mit hoher oder verschwindend geringer Fällungsenergie begabt ist.

Die Alkalisalze oder — wenn wir die freien Säuren diesen anschliessen wollen — diejenigen Salze, deren metallische Elemente einwerthig sind, besitzen die kleinsten Energieen; und zwar ist von den Verbindungen einer und derselben Säure das Kaliumsalz ausnahmslos mit der schwächsten, die Säure selbst mit der stärksten Kraft ausgestattet, während das Natrium- und Ammoniumsalz zwischen beiden, zu einander aber in keinem bestimmten Verhältnisse stehen. Weit beträchtlicher ist die Fällungsenergie bei den Salzen, die zweiwerthige Metalle enthalten, ohne dass unter diesen selbst eine bestimmte Reihenfolge obwaltete — am grössten aber bei den Salzen dreiwerthiger Metalle, d. h. bei den Eisenoxyd-, Chromoxyd- und Thonerdeverbindungen, von

denen wiederum die Chromoxydsalze eine etwas niedrigere Stufe einzunehmen scheinen als die übrigen. Auch nicht eine Zahl widerspricht dieser Regel, und die Differenzen zwischen den Fällungsenergieen der Glieder dieser drei Gruppen von Salzen sind so beträchtlich und Uebergänge von der einen zur anderen fehlen so vollständig, dass in dieser Gruppirung durchaus keine Willkür liegt.

Für Doppelsalze mit Metallen von verschiedener Werthigkeit gilt ohne Ausnahme der Satz, dass sie sich wie Salze des Metalles von der höheren Valenz verhalten. Das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammon schliesst sich, was seine Fällungsenergie betrifft, nicht dem Ammonium-, sondern dem Eisenoxydulsulfat an, und die Alaune besitzen dieselbe hohe Fähigkeit, Schwefelarsenlösungen auszufällen, wie die einfachen Salze der in ihnen enthaltenen trivalenten Metalle. Interessant ist, dass die Ferro- und die Ferridcyanverbindung des Kaliums auch von diesem Gesichtspunkte aus nicht als Doppelsalze erscheinen; ihre geringe Fällungsenergie verweist sie auf das Unzweifelhafteste in die Reihe der einfachen Kaliumverbindungen.

Die Natur der nichtmetallischen Bestandtheile ist, wie erwähnt, auf die Fällungsenergie der Salze von nur geringem Einflusse — immerhin aber bezüglich der Chloride, Sulfate und Nitrate, für welche die meisten Beobachtungen vorliegen, ganz unverkennbar. Die Tabelle lehrt, dass ein jedes Chlorid mit höherer Fällungsenergie begabt ist, als das Sulfat und das Nitrat desselben Metalles. Diese Regelmässigkeit ist eine ganz durchgreifende, während das Verhältniss zwischen salpeter- und schwefelsauren Salzen etwas schwankt. Dementsprechend nimmt auch die Chlorwasserstoffsäure mit ihrer hohen Energie eine isolirte und höhere Stellung ein, als die mit geringerer und etwa gleicher Wirkungsfähigkeit begabten beiden anderen Säuren. Der Einfluss der Säuren ist freilich nur in diesem sehr bescheidenen Umfange bemerkbar; was die fast völlig unwirksamen organischen Säuren betrifft, so scheint er überhaupt nicht zu existiren; denn die Fällungsenergie des oxalsauren und weinsauren Kaliums übertrifft sogar die des Sulfats um ein Geringes.

Alle diese erwähnten eigenthümlichen Regelmässigkeiten verdanken wohl kaum dem blossen Zufall ihre Existenz. Aehnlichen Zahlenverhältnissen begegnet man übrigens noch an einer anderen Stelle, nämlich in Stingl u. Morawsky's Arbeit: „Ueber die Gewinnung von Schwefel aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff.“ [1]) Wirken diese beiden Gase in rein wässriger Lösung auf einander ein, so entsteht eine Schwefelemulsion, die sich lange unverändert hält, während bei Gegenwart von Mineralsäuren und Salzlösungen aller Art der Schwefel flockig ausgeschieden wird. Ganz anders verhalten sich die organischen Körper; weder Zucker und Glycerin, noch Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure schlagen den Schwefel nieder, während die Salze der drei Säuren, welche eine anorganische Basis enthalten, Ausfällung bewirken. Die genannten Autoren haben nun gefunden, dass zum vollständigen Ausfällen derselben Schwefelmenge sehr verschiedene Mengen verschiedener Salze nöthig sind, die sie derart ermittelten, dass sie je 100 Ccm. einer und derselben Schwefelemulsion mit 10proc. Salzlösungen bis zur deutlichen Abscheidung des Schwefels titrirten. Die Bestimmungen erstreckten sich auf zwölf Salze und führten zu dem — allerdings in jener Arbeit nicht hervorgehobenen — Ergebnisse, dass die Alkalisalze weit weniger energisch auf die Schwefelemulsion einwirken, als die Salze des Magnesiums und der alkalischen Erden, während die Ammoniumverbindungen, mit Ausnahme des Carbonates, sich als so träge erweisen, dass sie den Alkaliverbindungen gegenüber eine isolirte Stellung einnehmen. Zur Ausfällung der in je 100 Ccm. derselben Emulsion vorhandenen Schwefelmenge wurden verbraucht:

von	einer	10proc.	Ammoniumchlorid-Lösung		27,5	Ccm.
„	„	„	Kaliumchlorid	„	9,5	„
„	„	„	Natriumchlorid	„	8,2	„
„	„	„	Magnesiumchlorid	„	2,0	„
„	„	„	Calciumchlorid	„	1,5	„
„	„	„	Bariumchlorid	„	1,5	„

Durch gleichzeitige Ermittelung des spec. Gewichtes

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 276.

der verwendeten Salzlösungen fanden jene Autoren, dass innerhalb gewisser Salzreihen, also z. B. bei den Chloriden, von jener Salzlösung eine geringere Menge zur Fällung des Schwefels erforderlich ist, die bei gleichem procentischen Gehalte an Salz die grössere Dichte hat. Im Einklange hiermit und an der Hand mikroskopischer Prüfung erklären sie den physikalischen Vorgang der Abscheidung des Schwefels derart, dass sie eine Diffusion der Lösungen in das Innere der in der Emulsion schwebenden Schwefelbläschen annehmen, durch welche die Kugelgestalt zerstört und die Bildung grösserer Atomcomplexe ermöglicht werde, worauf dann die flockige Abscheidung des Schwefels erfolge.

Die in ihren Resultaten so ähnliche Wirkung der verschiedenen Salzlösungen auf Schwefelemulsion, wie auf das colloide Arsentrisulfid veranlasste mich, über diesen Theil der Abhandlung Stingl und Morawski's etwas eingehend zu berichten — in der Meinung, dass zwischen beiden Erscheinungen vielleicht ein innerer Zusammenhang bestehe. Die bis auf wenige Punkte analogen Differenzen in den Fällungsenergieen löslicher Substanzen deuten einen solchen sehr entschieden an. Im Uebrigen scheint es sich hier freilich um sehr heterogene Objecte zu handeln. Denn ebenso bestimmt jene Forscher in Harmonie mit früheren Angaben Sobrero und Selmi's[1]) der Schwefelmilch die Natur einer wahren Lösung absprechen, dieselbe vielmehr als eine Suspension winziger Bläschen erkannten, — ebenso bestimmt muss ich betonen, dass die mikroskopische Prüfung die fluorescirenden Lösungen des Schwefelarsens aller Concentrationsgrade als vollkommen homogen, als völlig frei von gesonderten Partikeln erkennen lässt. Auch wird Niemand, der die verdünnten gelben Flüssigkeiten erblickt, ohne die Ursache der Färbung zu kennen, daran zweifeln, dass dieselben wahre Lösungen seien. Concentrirte Flüssigkeiten machen freilich um so mehr den Eindruck von Suspensionen ungelöster Theilchen, je höheren Gehalt sie besitzen. Für ihre Natur als Lösung spricht der mikroskopische Befund, gegen

[1]) Gmelin-Kraut, 6. Aufl., Bd. I (2), S. 165.

dieselbe der Umstand, dass sich in engen verticalen Röhren die Wirkung der Gravitation auf das Sulfür geltend macht, so dass nach längerer oder kürzerer Frist von oben her Aufhellung der Flüssigkeit beginnt und allmählich weiterschreitet. Wie erwähnt, macht sich dieser Zerfall um so weniger geltend, je verdünnter die Flüssigkeiten sind; bei hohen Verdünnungsgraden scheint er überhaupt nicht mehr einzutreten. Höchst auffällig ist auch die Verschiedenheit der beim Verdünnen concentrirter Lösungen entstehenden und der direct bereiteten Flüssigkeiten von demselben Gehalt, namentlich aber die bei ersteren so viel grössere Unbeständigkeit. Dass indess auch sie nicht Suspensionen des unlöslichen Sulfürs sind, geht am besten daraus hervor, dass die mehr oder minder pelluciden Flüssigkeiten trübe und undurchsichtig werden, sobald man etwas Salzlösung oder freie Säure zufügt, und damit erst den Charakter einer Suspension erhalten. Prüft man eine unvollständig zerlegte Lösung unter dem Mikroskop, so erscheint das bereits unlöslich gewordene Sulfür als feine Körnelung inmitten einer sonst homogenen gelben Flüssigkeit.

Die Forderung, neben dem als absolut unlöslich bekannten Arsentrisulfid noch eine zweite wasserlösliche Modification dieser Verbindung anzuerkennen, wird vielleicht auf Widerspruch stossen und zunächst dazu führen, den gegen das Vorhandensein wahrer Lösungen sprechenden Thatsachen besonderes Gewicht beizulegen; vielleicht auch dazu, der Anschauung Berzelius', die gelben Flüssigkeiten seien Suspensionen durchsichtiger Theilchen, beizupflichten.

Die Annahme der Existenz eines löslichen Schwefelarsens ist an sich nicht absurd. Das Sulfür reiht sich damit der Zahl derjenigen Körper an, die wir in mehreren, mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften begabten Modificationen kennen: dem Cyan, dem Schwefel, dem Phosphor u. a. m. Die chemisch in jeder Beziehung identischen Moleküle dieser Körper sind eben fähig, sich nach verschiedenen Gesetzen zu orientiren oder zu Molekülaggregaten von verschiedener Grösse zusammenzutreten. Bekanntlich vermögen die der einen Modification eigenthümlichen Mo-

lekülgruppen durch Einflüsse mannigfacher Art in solche der anderen Modification überzugehen. Fällt ein Sonnenstrahl in eine Auflösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff, so findet in seinem Bereiche augenblicklich Abscheidung unlöslichen Schwefels statt, und in ähnlicher Weise wirkt das Licht auf Lösungen des weissen Phosphors. Dass auch Temperaturveränderungen Uebergänge aus einem molecularen Zustande in den anderen bewirken, ist gleichfalls allbekannt. Wir kennen indess auch Substanzen, deren durch Löslichkeit in Wasser charakterisirte Modification gleich dem löslichen Arsentrisulfid schon durch blosse Berührung mit fremden, in Lösung befindlichen Stoffen in die unlösliche Modification übergehen, und die damit ebenfalls die Fähigkeit, in den vorigen Zustand zurückzukehren, vollständig verlieren. Die durch Dialyse gewonnenen colloïden Lösungen des Eisenoxydhydrates und des Thonerdehydrates, sowie der Kieselsäure gelatiniren in Berührung mit gelösten Substanzen mannigfacher Art, indem sie in den unlöslichen Zustand übergehen. Das colloïde Eisenoxydhydrat wird durch Spuren von Schwefelsäure, von Alkalien und Alkalisalzen coagulirt, durch Siedehitze aber nicht verändert. Das lösliche Kieselsäurehydat gesteht in concentrirtem Zustande schon nach kurzer Zeit freiwillig zu einer dicken gallertartigen Masse; dasselbe findet bei verdünnten Lösungen momentan statt, wenn man zu ihnen eine Spur von kohlensaurem Natron oder concentrirte Salzlösungen hinzusetzt, oder Kohlensäure in dieselben einleitet. Ausgedehnte Erfahrungen liegen über die Einwirkung gelöster Substanzen auf colloides Thonerdehydrat vor, zwar nicht was das von Graham durch Dialyse, wohl aber was das von Crum[1]) durch anhaltendes Kochen einer Lösung des basischen Acetates erhaltene betrifft; dasselbe ist in hohem Grade empfindlich gegen Citronensäure und Weinsäure, während Schwefelsäure, namentlich aber Salpeter- und Salzsäure weit träger wirken; salpetersaure, chlorsaure und essigsaure Salze wirken erst in grösserer Menge gelatinirend, rascher die Sulfate des Natriums, Magne-

[1]) Neues Handw. Bd. I, S. 352.

siums und Calciums etc. Endlich seien auch die Eiweisslösungen nicht vergessen, die durch starke überschüssige Mineralsäuren, viele Metallsalze und organische Substanzen zum Gerinnen gebracht und bekanntlich auch beim Erhitzen coagulirt werden.

So schliesst sich denn das colloïde Arsentrisulfid den gleichfalls löslichen und colloïden Modificationen der Hydroxyde des Eisens und des Aluminiums, der Kieselsäure und des Eiweisses als verwandte und in wichtigen Eigenschaften analoge Erscheinung an. Das Unvermögen, den Charakter der Löslichkeit auch im festen Zustande zu bewahren, die Unfähigkeit ihrer Moleküle, durch Membrane zu diffundiren, die hohe Stabilität der Lösungen, deren Gleichgewichtszustand schon durch das Hinzutreten vieler gelöster Stoffe gestört wird, sind allen gemeinsame Eigenthümlichkeiten, deren Zurückführung auf moleculare Anziehungen und Bewegungen zukünftiger Forschung anheimgegeben werden muss.

So sehr übrigens die colloïden Schwefelarsenlösungen an andere bekannte Erscheinungen erinnern, so bieten sie dennoch des Eigenartigen genug. Die bei der Ausfällung durch Salze in quantitativer Hinsicht sich ergebenden Regelmässigkeiten sind hierbei in erster Linie zu nennen. Sehr bemerkenswerth ist aber auch die mehrfach erwähnte Eigenthümlichkeit, dass die durch Verdünnen concentrirter Lösungen erzeugten Flüssigkeiten in Farbe, Pelluciditât und Veränderlichkeit den direct bereiteten derselben Concentration so wenig gleichen. Wahrscheinlich entstehen in concentrirteren Arsenigsäurelösungen grössere Aggregate von Schwefelarsenmolekülen als in verdünnteren, die gleichwohl noch die Fähigkeit besitzen, zwischen den Wassermolekülen vertheilt zu bleiben. Solche grössere Complexe bilden sich ebenso beim Concentriren verdünnter Schwefelarsenlösungen, indem mit dem Entweichen eines Theiles des Wassers dessen moleculare Anziehungen verringert werden. Einmal entstanden, bleiben sie auch dann bestehen, wenn die Quantität des Wassers wieder vermehrt wird. Für solche Auffassung spricht auch der Umstand, dass beim Zersetzen einer verdünnten

Schwefelarsenlösung durch eine Salzlösung, welche zur Ausfällung eben noch genügt, die gelbe Flüssigkeit zunächst das Aussehen der durch Verdünnen concentrirter Lösungen entstehenden gewinnt und dann erst sich trübt. Die Moleküle des colloïden Sulfürs gehen wohl zunächst in grössere Gruppen über, aus denen schliesslich die Aggregate hervorgehen, welche die näheren Bestandtheile des unlöslichen Sulfürs bilden. Möglich ist es allerdings, dass die Verschiedenheit der beiden Modificationen des Arsensulfürs nicht in der verschiedenen Grösse der Molekülgruppen, sondern in der Anordnung (vielleicht in der mehr oder minder dichten Gruppirung) der chemischen Moleküle zu grösseren Complexen beruhe.

Die Lösung dieser und mancher anderer hier nur flüchtig gestreiften Fragen, die direct in die Molecularphysik hineinführen, muss competenteren Kennern dieses schwierigen Gebietes überlassen bleiben.

Freiberg, Laboratorium der Königl. Bergakademie, Mai 1882.

Ueber die Anfertigung und Correction der Büretten;

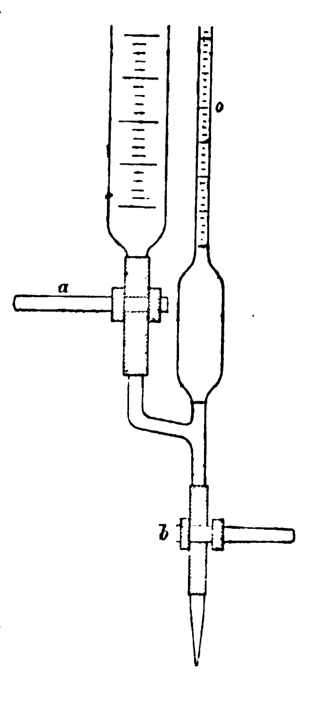
von

Dr. **Wilh. Ostwald.**

Während das wichtigste Messinstrument des analysirenden Chemikers, die Waage, längst zu einem Grade der Genauigkeit gebracht ist, welcher den Bedürfnissen der chemischen Praxis nicht nur entspricht, sondern dieselben weit übertrifft, hat der nächstwichtige messende Apparat, dessen Anwendung bei dem täglich wachsenden Umfang der maassanalytischen Methoden immer allgemeiner wird, keiner entsprechenden Pflege sich zu erfreuen. In der That benutzt man fast ausnahmslos die Bürette, wie sie aus den Händen des Fabrikanten kommt, ohne sich von der Zuverlässigkeit

ihrer Theilung zu überzeugen, und setzt sich dadurch Fehlern aus, welche die in der analytischen Methode liegenden oft um das Vielfache übersteigen. Unter den vielen Dutzenden derartiger Instrumente, welche nach und nach durch meine Hand gegangen sind, habe ich kein einziges fehlerfrei gefunden.

Eine einfache Methode, die Correctionen zu ermitteln, welche an der unmittelbaren Ablesung angebracht werden müssen, besteht darin, die Bürette mit destillirtem Wasser von Normaltemperatur zu füllen und dasselbe successive in Portionen von 2 bis 5 Ccm. in ein tarirtes Kölbchen auslaufen zu lassen. Durch Wägung dieser Quantitäten erfährt man den wahren Inhalt der Bürette zwischen den abgelesenen Theilstrichen; die Differenz zwischen den gefundenen und den abgelesenen Wassermengen ist die gesuchte Correction für die betreffende Stelle. Die Wägungen brauchen nur mässig genau (bis auf einige Milligramme) ausgeführt zu werden und beanspruchen daher wenig Zeit. Man wird dieses Verfahren dann wählen, wenn es sich gelegentlich einmal um die Correction einer einzelnen Bürette handelt. Hat man jedoch die Arbeit häufiger vorzunehmen oder vornehmen zu lassen, so empfiehlt sich der nebenstehende Apparat.



Das obere Rohr einer Pipette von 2, resp. 5 Ccm. Inhalt erhält über und unter dem Strich eine Theilung, welche direct $^1/_{100}$ Ccm. ablesen und $^1/_{1000}$ schätzen lässt; die Theilung braucht sich nur auf einige Zehntel Ccm. nach beiden Seiten zu erstrecken, muss aber möglichst genau sein. Unterhalb der zweiten Marke am unteren Rohr der Pipette wird seitlich ein Rohr angeschmolzen, welches parallel der

Pipette nach oben geführt und abgeschnitten ist. Dasselbe wird mittelst Gummischlauch und Quetschhahn mit der zu calibrirenden Bürette verbunden; ein zweiter Quetschhahn verschliesst die Messpipette am unteren Ende. Um diese einfache Vorrichtung zu benutzen, hat man nur die Bürette mit Wasser zu füllen und dafür Sorge zu tragen, dass in den Verbindungsröhren keine Luftblase bleibt. Man beginnt damit, das Wasser in der Bürette auf Null einzustellen, indem man den Hahn *a* öffnet. Darauf lässt man aus der Pipette das Wasser bis zur unteren Marke ausfliessen. Jetzt wird *a* wiederum geöffnet; man stellt das Wasser in der Bürette genau auf den Theilstrich 2 ein und liest am getheilten Rohr der Pipette unmittelbar das wahre Volum dieses Raumes mit einer Genauigkeit von 0,001 Ccm. ab, indem man die Zehntel der Theilung schätzt. Entleert man die Pipette wieder bis zur unteren Marke, so kann man die Messung zwischen 2 und 4 Ccm. vornehmen und so fort. Jede einzelne Messung erfordert bei einiger Uebung weniger als eine Minute Zeit, so dass man eine Bürette von 30 Ccm. Inhalt bequem in einer Viertelstunde calibriren kann.

Die Correctionstabelle wird entworfen, indem man die zu je 2 Ccm. gehörigen Correctionsgrössen der Reihe nach addirt, für die zwischenliegenden Ccm. die Mittelwerthe der angrenzenden Messungen interpolirt, und die erhaltenen Zahlen auf zwei Stellen abrundet. Die nachstehende Tabelle lässt den Gang der Rechnung überschauen:

An der Messpipette abgelesen.		Correction.	Correction zwischen 0 und		(interpolirt)	
Zwischen 0 und 2	2,006	+ 0,006	2	+ 0,006	1	+ 0,003
„ 2 „ 4	2,010	+ 0,010	4	+ 0,016	3	+ 0,011
„ 4 „ 6	2,008	+ 0,008	6	+ 0,024	5	+ 0,020
„ 6 „ 8	1,998	— 0,002	8	+ 0,022	7	+ 0,023
„ 8 „ 10	1,994	— 0,006	10	+ 0,018	9	+ 0,020
. . .	.	.	.	.	.	.
. . .	.	.	.	.	.	.

Correctionstabelle:

Von 0 bis 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Corr. ±0,00	+0,01	+0,01	+0,02	+0,02	+0,02	+0,02	+0,02	+002	+0,02

Diese Rechnung gilt unter der Voraussetzung, dass die Pipette zwischen ihren beiden Strichen genau 2 Ccm. fasst. Um diese Voraussetzung zu prüfen, event. die nöthige Correction zu bestimmen, entleert man die Pipette 10 bis 20 Mal in ein tarirtes Glas, bestimmt das Gewicht des Wassers und daraus den Inhalt der Pipette. Es waren bei 15 maligem Entleeren gefunden worden 29,9625 Grm. Wasser statt 30,0000, somit enthielt die Pipette 1,9975 Grm. statt 2,0000 oder war um 0,0025 Grm. zu klein. Daraus folgt, dass jede Ablesung um ebensoviel zu vermindern ist; die vorige Tabelle verwandelt sich dadurch in folgende:

		Correction.	Gesammtcorrection		(interpolirt)	
0—2	2,0035	+ 0,0035	0—2	+ 0,0035	1	+ 0,0018
2—4	2,0075	+ 0,0075	0—4	+ 0,0110	3	+ 0,0073
4—6	2,0055	+ 0,0055	0—6	+ 0,0165	5	+ 0,0138
6—8	1,9955	— 0,0045	0—8	+ 0,0120	7	+ 0,0143
8—10	1,9915	— 0,0085	0—10	+ 0,0035	9	+ 0,0078

Endgültige Correctionstabelle:

Von 0 bis 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Corr. +0,00	+0,00	+0,01	+0,01	+0,01	+0,02	+0,01	+0,01	+0,01	±0,0

Um die Anbringung der Correction bei der Arbeit möglichst bequem zu haben, legt man neben die Bürette einen Streifen steifes Papier von gleicher Länge, markirt den Nullstrich der Bürette und schreibt die Correctionen für jedes Cubikcentimeter neben den entsprechenden Theilstrichen auf dem Streifen nieder; beim Gebrauch hängt derselbe in der richtigen Lage neben der Bürette und jede Ablesung wird erst nach Anbringung des gleichzeitig abgelesenen Correctionswerthes niedergeschrieben.

Zur Vermehrung der Genauigkeit kann man das untere Rohr der Pipette bei der Marke verjüngen; auch muss die Ausflussspitze ziemlich eng sein, damit die nachbleibende Benetzung, dem langsamen Ausfluss entsprechend, gering und gleichförmig ausfällt. Bei Wiederholung der Messungen an einer und derselben Bürette differiren die einzelnen Ablesungen bis um ± 0,01 Ccm., den Ablesefehler in der

Bürette selbst. Die Gesammtcorrectionen zeigen keinen grösseren Fehler, da die einzelnen Ablesefehler an der Bürette sich ausgleichen und die an der Messpipette kaum in's Gewicht fallen.

Wenn man auf die vorstehend beschriebene Weise Büretten calibrirt, so findet man häufig solche, deren Theilstriche durch ihre Breite die Erreichung der letzten Genauigkeit sehr erschweren. Fertigt man sich diese Instrumente selbst, so ist man in der Lage, die Striche so fein zu bekommen, als irgend erforderlich ist.

Eine geeignete Glasröhre wird am Ende in zweckentsprechender Weise ausgezogen, mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen und nach sorgfältiger Reinigung mit Wasser gefüllt. An die Stelle des künftigen Nullstriches klebt man ein Streifchen Papier und stellt das Wasser auf den oberen Rand desselben ein. Darauf lässt man das Wasser in ein enghalsiges Messkölbchen von 25 Ccm. bis zur Marke einfliessen, wartet einige Minuten und markirt den jetzigen Wasserstand durch ein zweites Papierstreifchen, dessen oberer Rand den Meniskus tangirt. Um die durch die beiden Marken gegebene Entfernung in 250 Theile zu theilen — ich setze voraus, dass die Bürette direct $^1/_{10}$ Ccm. geben soll — benutze ich eine Spiegelglastafel, auf welche 251 parallele Striche von mindestens 20 Cm. Länge und 1 Mm. Entfernung mit Flusssäure geätzt sind. Die zu theilende Länge wird in den Zirkel genommen; eine Spitze desselben wird in den ersten Strich gesetzt und die andere so bewegt, dass sie den letzten trifft. Legt man an die beiden Spitzen ein Lineal, so sind die Punkte, in welchen die Striche das Lineal schneiden, die gesuchten Theilpunkte der Bürette. Um die Theilung auf der letzteren auszuführen, fixire ich das Lineal durch einige Schrauben, lege die mit Wachs überzogene Bürette in die Verlängerung des Lineals auf geeignete Träger und radire die Theilung mit Hülfe eines Stangenzirkels, welcher längs dem Lineal bewegt wird, nach der von Bunsen (Gasometrische Methoden 1877, S. 28) angegebenen Methode in das Wachs. Nach Anbringung der Zahlen wird die Bürette mittelst eines an einem Draht befestigten Wattebäusch-

chens drei- oder viermal mit concentrirter Flusssäure bepinselt; wäscht man nach 1—2 Minuten dauernder Einwirkung die Säure weg und entfernt das Wachs, so findet man eine vollkommen genügende Aetzung, die nur noch eingeschwärzt zu werden braucht. Die Flusssäure muss concentrirt sein und darf nur kurze Zeit wirken, da sonst ein Unterfressen eintritt. Von der Schärfe der Radirnadel hängt natürlich die Feinheit der Striche ab.

Man braucht bei dieser Methode, die Bürette anzufertigen, keineswegs die zugehörigen Röhren mit besonderer Sorgfalt auszusuchen. Denn da vollkommen cylindrische Röhren überhaupt nicht zu erlangen sind, so verschlägt es nicht viel, ob die Correctionen, die man ja unter allen Umständen anbringen muss, etwas grössere oder kleinere Werthe haben, da sie ohnedies bei Röhren von durchschnittlicher Beschaffenheit fast nie bis auf 0,2 Ccm. ansteigen.

Eine mit parallelen äquidistanten Linien versehene Glasplatte, wie sie oben beschrieben wurde, ist überhaupt im Laboratorium von vielfältigster Anwendung, da sie ein schnelles und ziemlich genaues Eintheilen gestattet und in vielen Fällen die Theilmaschine ersetzt. Sie arbeitet genauer, als die von Bunsen[1]) angegebene Vorrichtung mit convergenten Linien, weil das Lineal die geätzten Linien alle unter demselben Winkel schneidet und dadurch die Spitze des Stangenzirkels immer in gleicher Weise einsetzt, was bei der anderen Vorrichtung nicht der Fall ist.

Um für alle Fälle von der einfachen bis zur doppelten Distanz zu genügen, müssten die Striche auf der Platte 1,73mal[2]) so lang sein, als der Abstand des ersten Striches vom letzten. Giebt man also den Strichen eine Distanz von einem Millimeter, so müsste die Platte für 250 Striche etwa 44 Cm. breit sein. Theilmaschinen, welche vollkommen gerade Striche von dieser Länge ziehen, sind aber selten. Man kann die Strecke jedoch ohne Beeinträchtigung der Brauchbarkeit auf die Hälfte reduciren, wenn man die Striche in

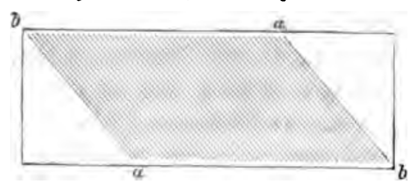
---

[1]) Gasometrische Methoden S. 31.

[2]) Genau $\sqrt{3}$.



ein Parallelogramm einordnet, dessen kürzere Diagonale auf der kürzeren Seite senkrecht steht und die halbe Länge der längeren Diagonale besitzt. Man braueht dazu eine rechtwinklige Platte von 50 Cm. Länge und 17 Cm. Breite und zieht die Striche unter einem Winkel von rund 49° zur längeren Seite, wie die untenstehende Zeichnung andeutet. Sie werden alsdann etwa 22 Cm. lang; die Diagonale *aa* schneidet sie in je 1 Mm., *bb* in je 2 Mm. Entfernung, jede zwischenliegende Transversale entspricht einer Theilung zwischen diesen Grenzen. Natürlich lässt sich jede Theilung in noch grösseren Intervallen ausführen, indem man auf das halbe Intervall einstellt und jeden zweiten Strich auslässt u. s. w.



Für die meisten Zwecke braucht man keine Theilung unter 1 Mm.; um jedoch für alle Fälle bis auf 0,5 Mm. herunter gerüstet zu sein, kann man die zweite Seite der Platte mit einem ebenso angeordneten Liniensystem von 0,5 Mm. Distanz versehen. Weiter hinunter zu gehen, ist nicht zweckmässig, da alsdann die Uebertragungsfehler merklich werden.

Riga, April 1882.

Ein Nachtrag zu der Abhandlung: „Zur Kenntniss der Cholesterine";

von

E. Schulze.

Im 25. Bande[1]) dieses Journals ist unter dem Titel: „Zur Kenntniss der Cholesterine" eine von J. Barbieri und mir ausgeführte Arbeit zur Publication gelangt. Es möge mir gestattet sein, derselben einen Nachtrag folgen zu lassen.

In der genannten Arbeit wurde gezeigt, dass zwei aus Lupinenkeimlingen abgeschiedene Cholesterine, welche wir nach ihrem Verhalten für verschieden vom gewöhnlichen Cholesterin erklären mussten, mit letzterem darin übereinstimmen, dass sie mit Chloroform und Schwefelsäure die gleiche Farbenreaction geben.

---

[1]) S. 159—180.

Vor Kurzem hat O. Hesse[1]) gefunden, dass man eine schönere Farbenreaction erhält, wenn man die chloroformige Cholesterinlösung, statt mit concentrirter Schwefelsäure, mit einer Schwefelsäure von 1,76 spec. Gew. durchschüttelt. Die Lösung nimmt nach wenigen Minuten eine purpurrothe Färbung an, welche mehrere Stunden lang anhält.

Auch wenn man die Reaction in dieser sehr empfehlenswerthen Weise ausführt, so tritt sie bei den aus den Lupinen von uns abgeschiedenen Cholesterinen genau in der gleichen Weise auf, wie beim gewöhnlichen Cholesterin. Ich erhielt schon eine sehr schöne Färbung, wenn nur 2 Mgrm. der betreffenden Präparate in ca. 5 Ccm. Chloroform gelöst und die Lösung in einem Stöpselcylinder 4—5 Minuten lang mit dem gleichen Volum Schwefelsäure (von der angegebenen Verdünnung) durchgeschüttelt wurde. Lässt man länger stehen, so wird die Färbung noch intensiver; sie geht allmählich in Violett über; schliesslich wird die Lösung missfarbig.

Auch ein Präparat von Paracholesterin, welches ich der Güte des Herrn Prof. Reinke verdanke, gab die Reaction in der gleichen Weise.[2]) Isocholesterin dagegen verhielt sich anders. Als 1 Centigrm. davon[3]) in 5 Ccm. Chloroform gelöst und die Lösung mit dem gleichen Volum der verdünnten Schwefelsäure durchgeschüttelt wurde, zeigte die Lösung nach 10—15 Minuten noch keine deutliche Färbung (während die Schwefelsäure sich gelblich färbte und eine, freilich nur sehr schwache Fluorescenz zeigte). Bei Anwendung einer grösseren Isocholesterinmenge (3—4 Centigrm.) wurde die Chloroformschicht nach 10—15 Minuten röthlich; doch war die Färbung weniger intensiv, wie diejenige, welche sich durch ca. 2 Mgrm. gewöhnliches Cholesterin hervorbringen liess und auch niemals eine rein rothe; bei mehrstündigem Stehen ging die Färbung in ein intensives Braun über (auch die Schwefelsäure färbte sich bräunlich gelb und zeigte schwache Fluorescenz).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **211**, 283.

[2]) Wie schon in der früheren Abhandlung erwähnt ist, und wie auch O. Hesse gefunden hat, giebt reines Cholesterin beim Durchschütteln der chloroformigen Lösung mit reiner concentrirter Schwefelsäure nicht sofort eine rothe Färbung (wie gewöhnlich angegeben wird), sondern eine gelbbraune, welche später in andere Farben (roth violett etc.) übergeht. Die Reaction stimmt also mit derjenigen überein, welche Reinke und Rodewald für das Paracholesterin angegeben haben.

[3]) Von dem am sorgfältigsten gereinigten der mir zu Gebote stehenden Präparate; über die Art und Weise, in welcher dasselbe gereinigt wurde, ist in der früheren Abhandlung S. 171 berichtet worden.

Ein Vergleich dieser Erscheinungen mit denjenigen Färbungen, welche bei Anwendung einer ganz geringen Menge (1—2 Mgrm.) von gewöhnlichem Cholesterin erhalten werden, muss zu der Schlussfolgerung führen, dass dem reinen Isocholesterin bei Behandlung mit Chloroform und verdünnter Schwefelsäure eine langsam hervortretende, schliesslich in Braun übergehende Färbung eigenthümlich ist. Unentschieden bleibt es, ob die anfangs zu bemerkende röthliche Färbung einer Beimengung von gewöhnlichem Cholesterin zuzuschreiben ist oder nicht.[1]) Jedenfalls würde diese Beimengung nur eine äusserst geringe sein können.

In der früheren Abhandlung ist die etwas difficile Frage, welche von den bis jetzt untersuchten Gliedern der Cholesteringruppe mit Bestimmtheit für chemisch einfache Substanzen erklärt werden können, flüchtig berührt worden; in Bezug auf diese Frage möchte ich noch einige Bemerkungen machen. An der einheitlichen Natur desjenigen Gliedes der Gruppe, welches in der früheren Abhandlung als „gewöhnliches Cholesterin" bezeichnet wurde, kann kaum gezweifelt werden (wie dort schon hervorgehoben wurde). Als Stütze für die Annahme, dass das Isocholesterin ein chemisch einfacher Körper sei, diente mir bei Publication meiner ersten Mittheilung[2]) über diesen Stoff der Umstand, dass der in feinen Nadeln krystallisirende Benzoësäure-Isocholesteryläther (welcher für die Trennung des Isocholesterins von Cholesterin benutzt wurde) nach wiederholtem Umkrystallisiren unter dem Mikroskop als ein homogenes Gemenge (frei von den tafelartigen Krystallen des Benzoësäure-Cholesteryläthers) erschien. Gegen diese Schlussfolgerung lässt sich aber einwenden, dass die genannte Substanz ein Gemenge von zwei in Nadeln krystallisirenden und ihren Formen nach nicht unterscheidbaren Benzoësäureäthern gewesen sein könnte. Um darauf zu prüfen, wurde der in der früheren Abhandlung[3]) beschriebene Versuch angestellt: wir zerlegten eine grössere Portion des Rohproduktes durch fractionirte Krystallisation in zwei Theile, und untersuchten die daraus gewonnenen beiden Isocholesterinpräparate. Dieselben zeigten

[1]) Da der Benzoësäure-Cholesteryläther in Aether leichter löslich ist, als die entsprechende Isocholesterylverbinduug (man vergl. dies. Journ. [2] **9**, 325), so kann man kaum annehmen, dass es nicht möglich sein sollte, die letztere von einer Beimengung der ersteren durch wiederholtes Umkrystallisiren ganz zu befreien. Demgemäss müsste aber auch das aus dem so gereinigten Benzoësäureäther abgeschiedene Isocholesterin völlig frei von Cholesterin sein.

[2]) Dies. Journ. [2] **7**, 163.

[3]) S. 168.

in ihrem Schmelzpunkt und ihrem Drehungsvermögen so geringe Differenzen[1]), dass wir sie nicht für zwei verschiedene Körper erklären konnten.

Für die einheitliche Natur des Isocholesterins spricht ferner noch die Thatsache, dass die aus drei, nach einander verarbeiteten Wollfettsorten[2]) erhaltenen Präparate dieses Körpers im Schmelzpunkt keine merkliche Differenz zeigten: der letztere lag bei allen drei Präparaten bei 137°—138°. Als endlich eine Portion des Benzoësäure-Isocholesteryläthers sehr oft umkrystallisirt[3]) und dann zerlegt wurde, resultirte ein Isocholesterinpräparat, welches bei 138,5° schmolz; der Schmelzpunkt lag also nur um ca. 1° höher, als bei den anderen Proben.

Im Hinblick auf diese Ergebnisse glaube ich es für sehr wahrscheinlich erklären zu dürfen. dass der von mir bezeichnete Alkohol ein chemisch einfacher Körper ist. Doch erleidet diese Schlussfolgerung insofern eine kleine Einschränkung, als es nach dem Verhalten der Isocholesterinpräparate gegen Chloroform und Schwefelsäure möglich erscheint, dass auch den am häufigsten umkrystallisirten Präparaten noch eine, wenn auch nur äusserst geringe Menge von gewöhnlichem Cholesterin anhaftet.

Zum Schluss noch einige Bemerkungen über die Formeln, welche den bis jetzt bekannten Cholesterinen zu geben sind. Das Moleculargewicht dieser Stoffe ist ein so hohes, dass bei denselben die Elementaranalyse keine ganz sichere Entscheidung über die richtige Formel zu geben vermag. Dem gewöhnlichen Cholesterin legt man bekanntlich in der Regel die Formel $C_{26}H_{44}O$ bei; doch ist auch die Formel $C_{25}H_{42}O$ (welcher Hesse den Vorzug giebt) zulässig. Das Isocholesterin habe ich für isomer mit dem gewöhnlichen Cholesterin erklärt, weil die bei der Analyse desselben erhaltenen Resultate[4]) eben so gut auf die Formel $C_{26}H_{44}O$

[1]) In Bezug auf die Differenz in den für das spec. Drehungsvermögen der beiden Präparate gefundenen Werthen ist zu bemerken, dass die im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat von mir gemachten Bestimmungen nur bis auf circa $^1/_4{}^0$ genau sind. Jene Differenz würde fast völlig verschwinden, wenn entweder die für Präparat a gemachte Bestimmung um $^1/_4{}^0$ niedriger oder die für Präparat b gemachte um $^1/_4{}^0$ höher ausgefallen wäre.

[2]) Die Mittheilungen darüber finden sich in diesem Journal [2] 7, 162 und 9, 321, sowie im Journ. f. Landw. 1879, S. 125.

[3]) Diese Portion wurde noch zehnmal aus einem Gemisch von Aether und Aceton umkrystallisirt, nachdem sie zuvor schon soweit gereinigt war, dass sie unter dem Mikroskop frei von den tafelförmigen Krystallen des Benzoësäure-Cholesteryläthers erschien.

[4]) Dies. Journ. [2] 7, 173.

passten, wie die für die Elementarzusammensetzung des Cholesterins gefundenen Zahlen; ich habe aber schon in einer anderen Abhandlung[1]) darauf aufmerksam gemacht, dass die Isomerie nicht zweifellos bewiesen ist, insofern auch für das Isocholesterin eine andere Formel ($C_{25}H_{44}O$, vielleicht sogar noch $C_{21}H_{40}O$) möglich ist.[2]) Das Gleiche gilt für die aus den Pflanzen abgeschiedenen Cholesterine; die Resultate der Elementaranalyse geben für sich allein keine sichere Entscheidung über die richtigen Formeln; vielleicht aber wird es künftig möglich sein, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Elementarzusammensetzung und der physikalischen Eigenschaften (in der schon von O. Hesse versuchten Weise) zwischen den zulässigen Formeln eine Auswahl zu treffen.

Ueber krystallinische Verbindungen des Phenols mit schwefliger Säure und Kohlensäure.

Als im März d. J. Lothar Meyer mich in Gersau am Vierwaldstätter See besuchte, theilte ich ihm im Verlauf unserer Unterhaltung über chemische Dinge mit, dass mein Assistent, Herr Klepl, eine krystallisirte Verbindung von Phenol und Kohlensäure dargestellt habe, welche, sehr unbeständig, schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihre Bestandtheile zerfällt, worauf L. Meyer berichtete, dass Dr. Albert Hölzer in seinem Laboratorium schon vor längerer Zeit eine ähnliche Verbindung, von Phenol und schwefliger Säure, dargestellt habe. Er versprach, mir eine Mittheilung davon zur Veröffentlichung in diesem Journal zu schicken. Dieselbe ist seit drei Monaten in meinen Händen; ich bitte um Entschuldigung, dass sie erst jetzt im Journal erscheint.

Ich reihe derselben die Notiz von Klepl an.

H. Kolbe.

Ueber eine Verbindung des Schwefligsäureanhydrids mit Phenol.

(Briefliche Mittheilung von **Lothar Meyer** an **H. Kolbe.**)

Ihrem Wunsche entsprechend ergänze ich meine mündliche Mittheilung über eine leicht zerfallende Verbindung des Phenols mit dem Anhydrid der schwefligen Säure durch folgende Angaben.

---

[1]) Das. [2] **9**, 328, Anmerkung.

[2]) Im Hinblick auf diesen Umstand ist der Name Isocholesterin eigentlich kein correcter, da die Wahl desselben die Voraussetzung der Isomerie involvirt.

Diese Verbindung wurde im hiesigen Laboratorium im Winter 1880/81 von Dr. Albert Hölzer zuerst beim Erhitzen von trocknem Phenolnatron in Schwefligsäuregas, dann aber auch durch Einleiten dieses Gases in trocknes Phenol mit oder ohne nachfolgende Destillation erhalten. Bei letzterer geht bei 140° ein gelbes Oel über, das zu sehr grossen, schön ausgebildeten rhombischen, nahezu rechteckigen Tafeln erstarrt, welche durch mehrfache Uebereinanderlagerung der Kanten parallel gestreift erscheinen. Diese Krystalle schmelzen zwischen 25° und 30° und entstehen wieder, wenn die schweflige Säure nicht entweichen kann. An der Luft oder im Vacuum verlieren sie dieselbe rasch, indem sie zerfliessen und Phenol zurücklassen, das nach kurzer Zeit in seiner gewöhnlichen Form langer Nadeln wieder krystallisirt. In derselben Weise werden sie bei der Destillation in einem Strome von CO_2 zersetzt, während man sie in einem Strome von SO_2 sogar durch eine dunkelroth glühende Röhre destilliren kann, ohne dass irgend erhebliche Mengen von Zersetzungsprodukten entständen. Wird in die in einer SO_2-Atmosphäre geschmolzene und wieder etwas abgekühlte Masse der Krystalle ein Krystall von Phenol geworfen, so krystallisirt alles in langen Nadeln; schmilzt man diese wieder und wirft eine der beschriebenen rhombischen Tafeln hinein, so erstarrt die ganze Masse zu eben solchen Tafeln.

Aus diesem Verhalten geht hervor, dass die Krystalle eine sehr lose Verbindung von SO_2 mit Phenol sind, analog den Krystallisationen mit Wasser, Eisessig, Benzol und anderen Stoffen, eine sogenannte Moleculuraddition.

Die Analyse dieser Verbindung hat Dr. Hölzer in folgender Weise ausgeführt. Ein rasch zwischen Papier abgepresster grosser Krystall wurde in verschlossenen Röhrchen gewogen, in verdünntes Bromwasser geworfen und das Röhrchen mit Wasser nachgespült, wenn nöthig, noch Bromwasser hinzugefügt, vom Tribromphenol abfiltrirt und die Schwefelsäure im Filtrat als Bariumsalz bestimmt. Es wurden erhalten:

Substanz. Grm.	$BaSO_4$ Grm.	SO_2 %
0,1826	0,0645	9,7
0,4842	0,2626	14,9
0,4915	0,2320	12,9
0,6745	0,2939	11,9
0,4689	0,1990	11,6

Der Mangel an Uebereinstimmung rührt von der leichten Zersetzbarkeit der Substanz und möglicherweise auch daher, dass die Krystalle Mutterlauge, d. i. eine vielleicht

anders zusammengesetzte Mischung aus Phenol und SO_2 einschliessen. Die erste Analyse wurde offenbar mit zu wenig Substanz ausgeführt und ist daher nicht zu berücksichtigen, die zweite passt auf die Formel:

$$SO_2 + 4\,C_6H_6O, \text{ welche } 14{,}5\,\%\ SO_2,$$

die drei anderen dagegen auf eine Verbindung:

$$SO_2 + 5\,C_6H_6O, \text{ welche } 12{,}0\,\%\ SO_2$$

enthält. Welche von beiden Formeln die richtige ist, vermag ich im Augenblicke nicht anzugeben, werde aber gelegentlich neue Analysen ausführen lassen.

Tübingen, 23. März 1882.

Ueber eine lose Verbindung von Phenol mit Kohlensäure.

(Mitgetheilt von **Arthur Klepl**.)

Salicylsäure, Paraoxybenzoësäure, auch ein Gemenge beider, wird, im hermetisch verschlossenen Rohre auf 250° bis 260° zwei Stunden lang erhitzt, glatt in Phenol und Kohlensäure zersetzt. Während des Abkühlens erstarrt der Röhreninhalt zu Krystallen, welche den Kochsalzpyramiden mit treppenförmigen Wänden gleichen. Beim Oeffnen des zuvor in Kältemischung abgekühlten Rohres entweicht viel Kohlensäure, und die Krystalle werden weiss, undurchsichtig. Durch gelindes Erhitzen, so wie nach dem Uebergiessen mit Wasser, oder Alkohol, Aether, Chloroform, sieht man reichlich Kohlensäure daraus entweichen, und Phenol wird frei oder geht in Lösung.

Jene Krystalle schmelzen bei 37°. Lässt man die Zersetzung derselben in dem Einschmelzrohre nach Oeffnen der Spitze bei gewöhnlicher Temperatur der Luft langsam vor sich gehen, so bleibt die Krystallform derselben erhalten; nur theilweise und langsam erfolgt Schmelzung. Nach Abkühlen der geschmolzenen Substanz krystallisirt dieselbe in den Formen der Carbolsäure.

Das krystallisirte Produkt der auf 260° erhitzten Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure darf demnach als eine lose, sogenannte moleculare Verbindung von Kohlensäure und Phenol angesehen werden.

Es ist bemerkenswerth, dass die Oxybenzoësäure unter gleichen Bedingungen unverändert bleibt. Erst bei 300° bräunt sie sich.

Ueber einige Derivate der Isophtalsäure;

von

Dr. Bruno Beyer.

Während von der Phenylmonocarbonsäure, der gewöhnlichen Benzoësäure, bereits eine ziemlich grosse Anzahl von substituirten Verbindungen bekannt ist, sind die entsprechenden Abkömmlinge der drei Phenylendicarbonsäuren noch verhältnissmässig wenig untersucht worden. Am ausführlichsten sind vielleicht die Derivate der Orthophtalsäure, der gewöhnlichen Phtalsäure, beschrieben; die Terephtalsäure und ebenso auch die Isophtalsäure sind weit weniger genau erforscht.

Da die einschlägigen Arbeiten in der Literatur zum grössten Theil sehr zerstreut sind, so dürfte es nicht überflüssig erscheinen, eine kurze Uebersicht über die bis jetzt bekannten substituirten Isophtalsäuren vorauszuschicken.

Die Isophtalsäure wurde zuerst dargestellt i. J. 1867 von R. Fittig[1]) und genauer untersucht von R. Fittig u. J. Velguth[2]) und Henry E. Storrs u. R. Fittig.[3]) Die Letzteren zeigten auch, dass durch Erhitzen von Isophtalsäure mit rauchender Salpetersäure eine Nitroisophtalsäure entsteht (Blättchen, Schmelzpunkt 248°—249°), wahrscheinlich zugleich auch eine isomere Verbindung (Schmelzpunkt ungefähr 233°—239°). Nach diesen hat noch E. Wroblewsky[4]) mitgetheilt, dass festes Nitroxylol durch Oxydation Nitroisophtalsäure liefert. Durch Reduction ihrer Nitrosäure erhielten Henry E. Storrs u. R. Fittig[5]) eine Amidoisophtalsäure (Blättchen, Schmelzpunkt über 300°).

Von Oxyisophtalsäuren sind drei bekannt. Dieselben

---

[1]) R. Fittig, Ann. Chem. Pharm. 148, 1.
[2]) R. Fittig u. J. Velguth, das. 148, 1.
[3]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, das. 153, 283.
[4]) E. Wroblewsky, Ber. Berl. chem. Ges. 13, 2397.
[5]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, a. a. O.

wurden untersucht von H. Ost[1]) (Orthophenoldicarbonsäure aus basisch-salicylsaurem Natron durch Erhitzen im Kohlensäurestrom bei 300°—400°; Schmelzpunkt über 270°, giebt mit Eisenchlorid eine röthlich-violette Färbung), von F. Tiemann u. B. Mendelsohn[2]) (durch Oxydation von Methylphlorol mit übermangansaurem Kali und nachheriges Schmelzen mit Kalihydrat), von F. Tiemann u. K. L. Reimer[3]) (α-Oxyisophtalsäure, identisch mit der Orthophenoldicarbonsäure von H. Ost, aus Paraaldehydosalicylsäure und aus Orthoaldehydoparaoxybenzoësäure durch Kalihydrat oder übermangansaures Kali, Schmelzpunkt um 300°; β-Oxyisophtalsäure, aus Orthoaldehydosalicylsäure mit Kalihydrat oder übermangansaurem Kali, Schmelzpunkt lufttrocken 239°, getrocknet 243°—244°, färbt sich mit Eisenchlorid kirschroth). Nach diesen stellte G. Hasse[4]) α- und β-Phenoldicarbonsäure dar (durch Erhitzen von Salicylsäure mit Chlorkohlenstoff und Kalihydrat im Rohr), ferner O. Jacobsen[5]) ebenfalls α-Oxyisophtalsäure (aus flüssigem Metaxylenol, aus α-Metaxylolsulfonsäure, α-Metaxylolsulfamid und α-Sulfaminisophtalsäure durch Oxydation) und β-Oxyisophtalsäure in derselben Weise (aus β-Metaxylolsulfamid und aus β-Sulfaminisophtalsäure). Weiter beschrieben M. W. Iles u. J. Remsen[6]) α-Oxyisophtalsäure (aus Xylolsulfamid und Parasulfamintoluylsäure durch Oxydation mit übermangansaurem Kali und Verschmelzen der entstandenen Sulfaminisophtalsäure mit Kalihydrat) und in gleicher Weise J. Remsen u. M. W. Iles[7]) (α-Oxyisophtalsäure durch Schmelzen von Sulfoisophtalsäure mit Kalihydrat). Dann erhielt C. L. Reimer[8]) α-Oxyisophtalsäure (durch Oxydation von Paraoxymethylsalicylsäure mit übermangansaurem Kali), weiterhin

---

[1]) H. Ost, dies. Journ. [2] **14**, 93.
[2]) F. Tiemann u. B. Mendelsohn, Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 57.
[3]) F. Tiemann u. K. L. Reimer, das. **10**, 1562.
[4]) G. Hasse, das. **10**, 2185.
[5]) O. Jacobsen, das. **11**, 374, 893.
[6]) M. W. Iles u. J. Remsen, das. **11**, 464.
[7]) J. Remsen u. M. W. Iles, das. **11**, 579.
[8]) C. L. Reimer, das. **11**, 790.

C. Schall[1]) dieselbe α-Oxyisophtalsäure (aus α-Methoxyisophtalsäure durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohre oder mit Kalihydrat) und β-Oxyisophtalsäure in gleicher Weise (aus β-Methoxyisophtalsäure und Salzsäure). Eine sorgfältige Zusammenstellung der Literaturangaben über diese Verbindungen wurde von F. Tiemann[2]) gegeben. Ferner stellte noch K. Heine[3]) γ-Oxyisophtalsäure dar (durch Schmelzen von γ-Sulfoisophtalsäure mit Kalihydrat; Schmelzpunkt 284° bis 285°, wird durch Eisenchlorid schwach gelb gefärbt) und ebenso H. Lönnies[4]) (dieselbe γ-Oxyisophtalsäure aus γ-Sulfoisophtalsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat; Schmelzpunkt 288°). Schliesslich wurde noch beobachtet von J. Schreder[5]) γ-Oxyisophtalsäure (aus Rufigallussäure durch schmelzendes Kalihydrat), von G. L. Ciamician[6]) α-Oxyisophtalsäure (aus Aldehydharz mit Kalihydrat; wurde sehr wahrscheinlich in derselben Weise schon früher von H. Hlasiwetz u. L. Barth[7]) erhalten) und von O. Jacobsen u. O. Lönnies[8]) α-Oxyisophtalsäure (durch Schmelzen von α-Sulfoisophtalsäure mit Kalihydrat).

Eine Jodisophtalsäure vermochte P. Weselsky[9]) durch Behandeln von Isophtalsäure mit Jod und Quecksilberoxyd nicht darzustellen.

Ueber Sulfoisophtalsäuren berichten J. Remsen und J. Remsen u. M. W. Iles[10]) (Sulfaminisophtalsäure und Sulfoisophtalsäure), K. Heine[11]) (γ-Sulfoisophtalsäure durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Isophtalsäure),

---

[1]) C. Schall, Ber. Berl. chem. Ges. 12, 816.
[2]) F. Tiemann, das. 12, 1338.
[3]) K. Heine, das. 13, 491.
[4]) H. Lönnies, das. 13, 703.
[5]) J. Schreder, Monatshefte f. Chem. 1, 431.
[6]) G. L. Ciamician, das. 1, 197 u. Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1864.
[7]) H. Hlasiwetz u. L. Barth, Ann. Chem. Pharm. 139, 82.
[8]) O. Jacobsen u. O. Lönnies, Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1556.
[9]) P. Weselsky, Ann. Chem. Pharm. 174, 99.
[10]) J. Remsen und J. Remsen u. M. W. Iles, Ber. Berl. chem. Ges. 11, 1328, 2087.
[11]) K. Heine, a. a. O.

H. Lönnies[1]) (γ-Sulfoisophtalsäure aus Isophtalsäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure bei 200°), O. Jacobsen u. O. Lönnies[2]) (α-Sulfoisophtalsäure durch Oxydation von α-Metaxylolsulfosäure mit übermangansaurem Kali; Schmelzpunkt 235°—240°), R. D. Coale u. J. Remsen[3]) (Sulfoisophtalsäure aus Sulfaminmetatoluylsäure mittelst übermangansauren Kalis in saurer Lösung). Sulfaminisophtalsäure entsteht nach M. W. Iles u. J. Remsen[4]) (aus Xylolsulfamid und Parasulfamintoluylsäure und übermangansaurem Kali; Schmelzpunkt 282°—284°), nach O. Jacobsen[5]) (α-Sulfaminisophtalsäure durch Oxydation von α-Metaxylolsulfamid und Sulfaminmetatoluylsäure; Anhydrosulfaminisophtalsäure aus α-Metaxylolsulfamid und α-Sulfamintoluylsäure mit übermangansaurem Kali, Schmelzpunkt 289°), und nach R. D. Coale u. J. Remsen[6]) (Anhydrosulfaminisophtalsäure aus Sulfaminmetatoluylsäure und übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung).

Hydroisophtalsäuren sind bislang noch nicht dargestellt worden.

Thioisophtalsäure beschreibt J. Schreder[7]) nur flüchtig als ölige Masse (erhalten durch Digeriren von Isophtalsäurephenyläther mit Kaliumsulfhydrat).

Ich habe die Untersuchungen von Henry E. Storrs u. R. Fittig[8]) zunächst weiter fortgeführt und damit begonnen, die Abkömmlinge der Isophtalsäure genauer zu studiren.

---

[1]) H. Lönnies, a. a. O.

[2]) O. Jacobsen u. O. Lönnies, Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1556.

[3]) R. D. Coale u. J. Remsen, das. 14, 2278; Amer. chem. journ. 1881, S. 204.

[4]) M. W. Iles u. J. Remsen, Ber. Berl. chem. Ges. 11, 464.

[5]) O. Jacobsen, das. 11, 893; 12, 2316; 13, 1554.

[6]) R. D. Coale u. J. Remsen, a. a. O.

[7]) J. Schreder, Ber. Berl. chem. Ges. 7, 704.

[8]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, a. a. O.

Vorerst war es von Werth, aus der bereits bekannten Nitro- resp. Amidoisophtalsäure vermittelst der Diazoverbindung die zugehörige Oxysäure zu gewinnen, um so die Reihe zu bestimmen, welcher dieselben angehören. Ferner sollte versucht werden, die isomeren Nitro- und Amidoisophtalsäuren darzustellen und schliesslich von den Diazoverbindungen ausgehend, durch Einwirkung rauchender Halogenwasserstoffsäuren und anderer Agentien die betreffenden durch Halogene u. a. m. substituirten Isophtalsäuren zu bereiten und auf ihr Verhalten zu prüfen.

Die Ergebnisse meiner Arbeit, soweit sie bis jetzt gediehen ist, sollen im Folgenden ausführlich mitgetheilt werden.

In Bezug auf die Verbrennungen sei erwähnt, dass dieselben sämmtlich in einem an beiden Seiten offenen Rohre vorgenommen wurden unter Anwendung von Kupferoxyd und Sauerstoffgas; bei den stickstoffhaltigen Körpern wurde überdies eine lange Spirale von metallischem Kupfer, bei den chlorhaltigen Verbindungen eine dergleichen von Silber vorgelegt. Bei Ausführung der Stickstoffbestimmungen, ausschliesslich volumetrisch nach der Methode von Dumas, wurde ebenfalls ein an beiden Seiten offenes Rohr benutzt, und genau in der Weise verfahren, welche kürzlich K. Zulkowsky[1]) empfohlen hat; zum Auffangen des Stickstoffs diente der äusserst bequeme Apparat von W. Städel.[2]) Die Bestimmung der Halogene in den substituirten Verbindungen nach der Methode von Carius mittelst rauchender Salpetersäure und Erhitzen auf 250° lieferte stets viel zu geringe Werthe; die einer höheren Temperatur ausgesetzten Röhren explodirten sämmtlich, obwohl dieselben vorher wiederholt aufgeblasen und auch sonstige Vorsichtsmaassregeln nicht verabsäumt wurden. Dagegen leistete das Glühen der Substanz mit Aetzkalk sehr gute Dienste. Schliesslich sei noch angeführt, dass zu den Löslichkeitsbestimmungen das Verfahren von V. Meyer[3]) in Anwendung kam.

---

[1]) K. Zulkowsky, Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1096.

[2]) W. Städel, Zeitschr. analyt. Chem. 19, 452.

[3]) V. Meyer, Ber. Berl. chem. Ges. 8, 998.

Isophtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$.

Zur Darstellung der Isophtalsäure diente das von R. Fittig[1]) angegebene Verfahren, nämlich Oxydation von Steinkohlentheerxylol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure und Trennung des erhaltenen Gemisches der Terephtalsäure und Isophtalsäure mit Hülfe der Barytsalze. Die so bereitete Säure hat die für Isophtalsäure charakteristischen Eigenschaften; ihre Reinheit wurde überdies durch eine Verbrennung constatirt.

0,2618 Grm. Substanz, bei 150° getrocknet, lieferten 0,5528 Grm. CO_2 (= 0,1508 Grm. C) und 0,0956 Grm. H_2O (= 0,0106 Grm. H).

Berechn. für $C_6H_4(COOH)_2$.			Gefunden.
C_8	= 95,76	= 57,83 %	57,60
H_6	= 6	= 3,62	4,08
O_4	= 63,84	= 38,55	—
	165,60	100,00	

γ-Mononitroisophtalsäure, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COOH)_2\end{matrix}\right. + 1^1/_2\,H_2O$.

Zur Ueberführung der Isophtalsäure in ihre Mononitroverbindung erhitzte ich dieselbe nach der Vorschrift von Henry E. Storrs u. R. Fittig[2]) mit rauchender Salpetersäure, bis eine in Wasser gegossene Probe keinen Niederschlag mehr abschied. Hierbei kam auf einen Theil Substanz die zehnfache Menge Salpetersäure zur Verwendung. Portionen von 1100 Grm. Gemisch, in der angegebenen Weise verarbeitet, bedurften zur Beendigung der Reaction des Erhitzens von ungefähr 20—30 Stunden.

Die so dargestellte Mononitroisophtalsäure hat den richtigen Schmelzpunkt 249° und die übrigen von ihren Entdeckern angegebenen Eigenschaften. Dieselbe gehört, wie weiter unten durch ihre Umwandlung in γ-Oxyisophtalsäure gezeigt werden wird, in die sogenannte γ-Reihe und soll deshalb von vornherein in dieser Weise bezeichnet werden. Das

[1]) R. Fittig, Ann. Chem. Pharm. 153, 268.
[2]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, das. 153, 285.

Auftreten einer isomeren Verbindung in geringer Menge wurde ebenfalls beobachtet, wie schon in einer vorläufigen Mittheilung über diese Verbindungen[1]) kurz angedeutet worden ist; es sind jedoch vorerst die Untersuchungen darüber nicht weiter fortgesetzt worden.

Den sorgfältigen Beobachtungen, welche bereits über die gewöhnliche Mononitroisophtalsäure vorliegen, ist nichts Bemerkenswerthes hinzuzufügen; ich kann dieselben allenthalben vollkommen bestätigen. Zur Ergänzung sind nur noch die Reactionen der Säure und die Bestimmungen ihrer Löslichkeit und des Krystallwassergehaltes anzuführen.

Mononitroisophtalsaures Kalium (neutrales) giebt keine Fällung mit $MgSO_4$, $HgCl_2$, $MnSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$. Beim Versetzen der concentrirten Lösung mit $CaCl_2$, $Sr(NO_3)_2$ und $BaCl_2$ entsteht ebenfalls kein Niederschlag, bei längerem Stehen krystallisiren jedoch die betreffenden nitroisophtalsauren Salze allmählich aus, namentlich wenn die Flüssigkeit vorher erhitzt wurde. Dagegen erzeugen schon in der Kälte Fällungen:

$ZnSO_4$, weisser Niederschlag, heiss löslich,
$CdSO_4$, desgl. desgl.,
Fe_2Cl_6, braunrother Niederschlag, auch in der Hitze unlöslich,
$CuSO_4$, blauer, gelatinöser Niederschlag, desgl.,
$AgNO_3$, weisser, krystallinischer Niederschlag, heiss etwas löslich,
$Pb(CH_3.CO_2)_2$, weisser Niederschlag, unlöslich,
$Hg_2(NO_3)_2$, desgl. desgl.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben:

a) Wasser von 15°:

1) 16,5824 Grm. Lösung hinterliessen nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und Trocknen des Rückstandes bei 150° 0,0248 Grm. Substanz (Wasser = 16,5576 Grm.).

2) 16,8000 Grm. Lösung lieferten, ebenso behandelt, 0,0244 Grm. Substanz (Wasser = 16,7756 Grm.).

3) 15,5553 Grm. Lösung lieferten 0,0222 Grm. Substanz (Wasser = 15,5331 Grm.).

b) Wasser von 16°:

4) 5,0823 Grm. Lösung lieferten 0,0090 Grm. Substanz (Wasser = 5,0733 Grm.).

[1]) B. Beyer, dies. Journ. [2] 22, 351.



5) 6,4905 Grm. Lösung lieferten 0,0110 Grm. Substanz (Wasser = 6,4795 Grm.).

6) 9,5009 Grm. Lösung lieferten 0,0155 Grm. Substanz (Wasser = 9,4854 Grm.).

c) Wasser von 99°:

7) 19,8482 Grm. Lösung lieferten 8,8866 Grm. Substanz (Wasser = 10,9616 Grm.).

8) 13,9682 Grm. Lösung lieferten 6,2436 Grm. Substanz (Wasser = 7,7246 Grm.).

9) 16,5774 Grm. Lösung lieferten 7,4383 Grm. Substanz (Wasser = 9,1391 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von

15°	0,149	0,146	0,143	(i. M. = 0,146),
16°	0,178	0,170	0,165	(i. M. = 0,171),
99°	81,07	80,83	81,39	(i. M. = 81,10)

Thle. Substanz, oder es löst sich 1 Thl. Substanz in

685 Thln. Wasser von 15°,
585 „ „ „ 16°,
1,23 „ „ „ 99°.

Wie man sieht, ist die Löslichkeit in heissem Wasser sehr gross. Dem entsprechend verhält sich auch die heiss gesättigte Lösung; dieselbe erstarrt schon bei geringem Erkalten zu einer festen, sehr harten Masse.

Die Reinheit meiner Säure wurde überdies durch Analysen bestätigt.

1) 0,5129 Grm. Substanz, bei 150° getrocknet, lieferten 0,8538 Grm. CO_2 (= 0,2329 Grm. C) u. 0,1229 Grm. H_2O (= 0,0137 Grm. H).

2) 0,5546 Grm. Substanz lieferten 33 Ccm. N bei 22° u. 748 Mm. (= 0,0368 Grm. N).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOH)_2\end{cases}$.			Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
C_8	= 95,76	= 45,49 %	45,42	—
H_5	= 5	= 2,37	2,68	—
N	= 14,01	= 6,65	—	6,63
O_6	= 95,76	= 45,49	—	—
	210,53	100,00		

Die Säure krystallisirt mit $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen leicht verliert (unter lebhaftem Verknistern und Umherspritzen bei rascher Temperatursteigerung).

1) 0,5812 Grm. Substanz (abgepresst) verloren beim Trocknen auf 150° 0,0671 Grm. H_2O (= 11,55 %).

2) 0,6463 Grm. Substanz verloren 0,0719 Grm. H_2O (= 11,14 %).

3) 0,9326 „ „ „ 0,1062 „ „ (= 11,39 „).

4) 0,8433 „ „ „ 0,0950 „ „ (= 11,28 „).

Berechn. für $C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COOH)_2\end{matrix}\right. + 1\frac{1}{2}H_2O$.			Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COOH)_2\end{matrix}\right.$	= 210,53	= 88,65 %	—	—	—	—
$1\frac{1}{2}H_2O$	= 26,94	= 11,35	11,55	11,14	11,39	11,28
	237,47	100,00				

Salze der γ-Mononitroisophtalsäure.

Ausser den schon von Henry E. Storrs u. R. Fittig[1]) in der oben mehrfach erwähnten Abhandlung beschriebenen Calcium- und Bariumverbindungen habe ich noch eine grössere Anzahl Salze dieser Säure dargestellt und untersucht. Man erhält dieselben durch Zufügen der freien Säure zu den in Wasser gelösten oder suspendirten Carbonaten, und die in Wasser unlöslichen durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit den betreffenden Metallsalzlösungen. Sie zeigen fast sämmtlich ein ähnliches Verhalten, wie die nitrophtalsauren Salze, indem sie bei starkem Erhitzen für sich verpuffen und explodiren. Die bemerkenswerthe Eigenschaft, durch den Einfluss des Lichtes eine violettröthliche Farbe anzunehmen, findet sich nur bei den Salzen von Ca, Sr, Ba.

γ-Mononitroisophtalsaures Kalium,

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COOK)_2\end{matrix}\right. + 1\frac{1}{2}H_2O.$$

Es ist in Wasser äusserst leicht löslich, so dass man es kaum daraus in deutlichen Krystallen gewinnen kann. Es löst sich leicht auch in wässrigem Alkohol und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser in feinen Nadeln, die meist zu einem filzigen Haufwerk vereinigt sind. Beim Erwärmen auf 100° verliert das Salz

[1]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, a. a. O.

$^1/_2$ Molekül Wasser, färbt sich dann schwach gelb und verglimmt bei höherer Temperatur zu einer schwarzen, kohligen Masse unter lebhaftem Aufblähen und bedeutender Volumvergrösserung (ähnlich dem charakteristischen Verglimmen des Rhodanquecksilbers). Dieselbe Erscheinung zeigt übrigens auch das β-mononitrophtalsaure Kalium (vergl. darüber O. Miller.[1]) Bei raschem Erhitzen zersetzt sich das Salz unter schwacher Explosion mit Feuererscheinung. Am leichtesten rein wird es erhalten, wenn man seine concentrirte wässrige Lösung in starken Alkohol einfliessen lässt, wobei es sich undeutlich krystallinisch abscheidet.

a) Bestimmung des Kaliums in bei 160° getrocknetem Salz:
  1) 0,3011 Grm. Substanz lieferten 0,1815 Grm. K_2SO_4 (= 0,0815 Grm. K).
  2) 0,3465 Grm. Substanz lieferten 0,2093 Grm. K_2SO_4 (= 0,0940 Grm. K).

b) Bestimmung des Kaliums in bei 100° getrocknetem Salz:
  3) 0,0813 Grm. Substanz lieferten 0,0462 Grm. K_2SO_4 (= 0,0207 Grm. K).
  4) 0,2730 Grm. Substanz lieferten 0,1535 Grm. K_2SO_4 (= 0,0689 Grm. K).
  5) 0,1002 Grm. Substanz lieferten 0,0562 Grm. K_2SO_4 (= 0,0252 Grm. K).
  6) 0,1137 Grm. Substanz lieferten 0,0640 Grm. K_2SO_4 (= 0,0287 Grm. K).
  7) 0,2728 Grm. Substanz lieferten 0,1536 Grm. K_2SO_4 (= 0,0689 Grm. K).

c) Bestimmung des Kaliums in unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknetem Salz:
  8) 0,3609 Grm. Substanz lieferten 0,1985 Grm. K_2SO_4 (= 0,0891 Grm. K).
  9) 0,3413 Grm. Substanz lieferten 0,1873 Grm. K_2SO_4 (= 0,0841 Grm. K).

d) Bestimmung des Krystallwassers in Salz aus 60proc. Alkohol krystallisirt und unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, durch Erhitzen auf 160°:
  10) 0,2077 Grm. Substanz verloren 0,0171 Grm. H_2O (= 8,25 %).
  11) 0,3259 „ „ „ 0,0267 „ „ (= 8,24 „).
  12) 0,3735 „ „ „ 0,0307 „ „ (= 8,28 „).
  13) 0,0645 „ „ „ 0,0053 „ „ (= 8,30 „).

---

[1]) O. Miller, Ann. Chem. Pharm. **208**, 223; Journ. russ. chem. Ges. **10**, 192.

Berechn. f. $C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COOK)_2\end{matrix}\right. + 1\frac{1}{2}H_2O$.					Gefunden.					
					8.	9.	10.	11.	12.	13.
$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COO)_2\end{matrix}\right.$	=	208,53	=	66,51 %	—	—	—	—	—	—
K_2	=	78,08	=	24,90	24,70	24,68	—	—	—	—
$1\frac{1}{2}H_2O$	=	26,94	=	8,59	—	—	8,25	8,24	8,28	8,30
		313,55		100,00						

Berechn. für $C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COOK)_2\end{matrix}\right. + H_2O = 304,57$.					Gefunden.				
					3.	4.	5.	6.	7.
K_2	=	78,08	=	25,64 %	25,40	25,27	25,20	25,30	25,30

Berechn. für $C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COOK)_2\end{matrix}\right.$.					Gefunden.	
					1.	2.
$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COO)_2\end{matrix}\right.$	=	208,53	=	72,76 %	—	—
K_2	=	78,08	=	27,24	27,08	27,18
		286,61		100,00		

e) **Bestimmung der Löslichkeit in Alkohol von 80 % bei 15°:**

14) 14,7823 Grm. Lösung hinterliessen nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und Trocknen des Rückstandes bei 160° 0,1084 Grm. Substanz (Alkohol = 14,6739 Grm.).

15) 15,3400 Grm. Lösung hinterliessen 0,1139 Grm. Substanz (Alkohol = 15,2261 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Alkohol von 80 % bei 15°:

0,739 0,749 (i. M. = 0,744) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 134 Thln. Alkohol von 80 % bei 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Natrium,

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COONa)_2\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Verhält sich ähnlich wie das Kaliumsalz. Aus wässrigem Alkohol krystallisirt dasselbe mit einem Molekül Wasser in schönen, zu büschelförmigen und kugligen Aggregaten vereinigten, farblosen Nadeln, die sich nicht am Lichte färben. Das Salz lässt sich ebenfalls am leichtesten rein erhalten durch Fällen seiner concentrirten wässrigen Lösung mit starkem Alkohol, wobei es sich in kurzen Nadeln absetzt. Unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet verliert es bei 100° nichts an Gewicht; über 160° färbt es sich röthlich gelb, höher erhitzt verpufft es.

a) Bestimmung des Krystallwassers in Salz, welches aus 60proc. Alkohol krystallisirt und unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde; bei 160°:

1) 0,3266 Grm. Subst. verloren 0,0202 Grm. H_2O (= 6,20 %).

2) 0,4326 „ „ „ 0,0270 „ „ (= 6,26 „).

b) Bestimmung des Natriums in bei 160° getrocknetem Salz:

3) 0,4056 Grm. Substanz lieferten 0,2227 Grm. Na_2SO_4 (= 0,0722 Grm. Na).

4) 0,3064 Grm. Substanz lieferten 0,1680 Grm. Na_2SO_4 (= 0,0545 Grm. Na).

Berechn. f. $C_6H_3 \begin{cases} NO_2 \\ (COONa)_2 \end{cases}$.			Gefunden.	
			3.	4.
$C_6H_3 \begin{cases} NO_2 \\ (COO)_2 \end{cases}$	= 208,53	= 81,94 %	—	—
Na_2	= 45,96	= 18,06	17,80	17,84
	254,49	100,00		
			1.	2.
H_2O	= 17,96	= 6,59 %	6,20	6,26

c) Bestimmung der Löslichkeit in Alkohol von 80 % bei 15°:

5) 14,2577 Grm. Lösung hinterliessen nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und Trocknen des Rückstandes bei 160° 0,0447 Grm. Substanz (Alkohol = 14,2130 Grm.).

6) 13,7505 Grm. Lösung hinterliessen 0,0440 Grm. Substanz (Alkohol = 13,7065 Grm.).

7) 13,4195 Grm. Lösung hinterliessen 0,0438 Grm. Substanz (Alkohol = 13,3757 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Alkohol von 80 % bei 15°:

0,315 0,321 0,328 (i. M. = 0,321) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 312 Thln. Alkohol von 80 % bei 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Ammonium.

Krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, welche denen der freien Säure sehr ähnlich sind. Beim Eindampfen seiner Lösung auf dem Wasserbade geht es unter Verlust von Ammoniak in das saure Salz über, ebenso beim Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure. Durch Erhitzen auf 100° verliert es nichts an Gewicht.

Es verloren beim Trocknen bei 100°:

0,2676 Grm. Substanz = 0,0017 Grm.

0,3893 „ „ = 0,0017 „

0,3305 „ „ = 0,0024 „

Bestimmung des NH_4 in bei 100° getrocknetem Salz:

0,2659 Grm. Substanz lieferten 0,2577 Grm. $PtCl_6(NH_4)_2$ und diese 0,1143 Grm. Pt (= 0,0211 Grm. NH_4).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\COOH\\COONH_4\end{cases}$			Gefunden.
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\COOH\\COO\end{cases}$	= 209,53	= 92,08 %	—
NH_4	= 18,01	= 7,92	7,99
	227,54	100,00	

γ-Mononitroisophtalsaures Magnesium,

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Mg\end{cases} + 5H_2O.$$

Farblose kleine, glänzende Krystallkörner, die sich meist in sehr harten Krusten an den Gefässwänden absetzen. Das Salz färbt sich nicht am Lichte und ist in heissem Wasser nicht viel leichter löslich, als in kaltem. Es enthält abgepresst 5 Mol. Krystallwasser, von denen beim Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure $^1/_2$ Mol. leicht fortgeht.

a) Bestimmung des Magnesiums als $MgSO_4$:

1) 0,3202 Grm. Substanz, bei 150° getrocknet, lieferten 0,1618 Grm. $MgSO_4$ (= 0,0323 Grm. Mg).
2) 0,3135 Grm. Substanz lieferten 0,1587 Grm. $MgSO_4$ (= 0,0317 Grm. Mg).

b) Bestimmung des Krystallwassers im abgepressten Salz durch Trocknen bei 150°:

3) 0,5913 Grm. Subst. verloren 0,1635 Grm. H_2O (= 27,66 %).
4) 0,4431 „ „ „ 0,1217 „ „ (= 27,48 „).

c) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknetem Salz:

5) 0,4116 Grm. Subst. verloren 0,1047 Grm. H_2O (= 25,45 %).
6) 0,4747 „ „ „ 0,1214 „ „ (= 25,60 „).
7) 0,4765 „ „ „ 0,1207 „ „ (= 25,35 „).
8) 0,2982 „ „ „ 0,0760 „ „ (= 25,50 „).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Mg\end{cases}$			Gefunden.			
			1.		2.	
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53	= 89,70 %	—		—	
Mg	= 23,94	= 10,30	10,11		10,13	
	232,47	100,00				
			5.	6.	7.	8.
$4^1/_2\,H_2O$	= 80,82	= 25,80 %	25,45	25,60	25,85	25,50
			3.		4.	
$5\,H_2O$	= 89,80	= 27,87 „	27,66		27,48	

d) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 15°:

9) 16,1792 Grm. Lösung hinterliessen 0,3410 Grm. Subst. (Wasser = 15,8382 Grm.).

10) 17,1061 Grm. Lösung hinterliessen 0,3594 Grm. Subst. (Wasser = 16,7467 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

2,153 2,147 (i. M. = 2,148) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 46,5 Thln. Wasser von 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Calcium,

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Ca\end{cases} + 3^1/_2\,H_2O.$$

Wurde bereits von Henry E. Storrs u. R. Fittig[1]) dargestellt und untersucht. Ich habe nur noch die Bestimmungen der Löslichkeit in Wasser bei 15° hinzuzufügen.

1) 17,2645 Grm. Lösung hinterliessen 0,1250 Grm. Subst. (Wasser = 17,1395 Grm.).

2) 17,7820 Grm. Lösung hinterliessen 0,1236 Grm. Subst. (Wasser = 17,6584 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

0,730 0,700 (i. M. = 0,715) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 140 Thln. Wasser von 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Barium,

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Ba\end{cases} + 2^1/_2\,H_2O.$$

Ebenfalls schon von Henry E. Storrs u. R. Fittig[1]) beschrieben. Das röthlich gefärbte Salz wird unter dem

[1]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, a. a. O.

Exsiccator über Schwefelsäure gelblich, wobei es sein sämmtliches Krystallwasser verliert; bei 100° und darüber nimmt es eine dunkelgelbe Färbung an.

Es verloren nach dem Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure beim Erhitzen auf 160°:

0,4143 Grm.	Substanz	=	0,0011	Grm.
0,5933 „	„	=	0,0012	„
0,7602 „	„	=	0,0019	„
0,3014 „	„	=	0,0016	„
0,4363 „	„	=	0,0019	„
0,4262 „	„	=	0,0012	„

Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 15°:

1) 17,9596 Grm. Lösung hinterliessen 0,1539 Grm. Subst. (Wasser = 17,8057 Grm.).
2) 18,0154 Grm. Lösung hinterliessen 0,1524 Grm. Subst. (Wasser = 17,8630 Grm.).
3) 18,0758 Grm. Lösung hinterliessen 0,1502 Grm. Subst. (Wasser = 17,9256 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

0,865 0,854 0,838 (i. M. = 0,852) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 117 Thln. Wasser von 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Strontium,

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Sr\end{cases} + 4^1/_2\,H_2O.$$

Krystallisirt in schönen Prismen, die meist kreuzweise und sternförmig zu hübschen Krystallaggregaten übereinander gelagert sind. Das Salz ist äusserst lichtempfindlich (färbt sich intensiv violettroth). Es enthält $4^1/_2$ Moleküle Krystallwasser, von denen 1 Mol. beim Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure fortgeht. Bei 100° nimmt dasselbe eine deutlich gelbe Färbung an.

a) Bestimmung des Strontiums als $SrSO_4$ in bei 150° getrocknetem Salz:

1) 0,4498 Grm. Subst.	liefert.	0,2755 Grm. $SrSO_4$	(= 0,1313 Grm.	Sr).
2) 0,5888 „ „	„	0,3611 „ „	(= 0,1721 „	„).
3) 0,4471 „ „	„	0,2742 „ „	(= 0,1307 „	„).
4) 0,4385 „ „	„	0,2698 „ „	(= 0,1285 „	„).

b) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz, durch Erhitzen auf 150°:

5) 0,5486 Grm. Subst. verloren 0,0946 Grm. H_2O (= 17,24 %).
6) 0,4741 „ „ „ 0,0832 „ „ (= 17,55 „).
7) 0,5378 „ „ „ 0,0924 „ „ (= 17,20 „).

c) Bestimmung des Krystallwassers im abgepressten Salz, bei 150° getrocknet:
8) 0,5635 Grm. Subst. verloren 0,1224 Grm. H_2O (= 21,74 %).
9) 0,5259 „ „ „ 0,1137 „ „ (= 21,62 „).
10) 0,5345 „ „ „ 0,1124 „ „ (= 21,04 „).

Berechn. für $C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COO)_2\,Sr\end{matrix}\right.$			Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COO)_2\end{matrix}\right.$	= 208,53	= 70,51 %	—	—	—	—
Sr	= 87,20	= 29,49	29,20	29,08	29,26	29,33
	295,73	100,00				
			5.	6.	7.	
$3^1/_2\,H_2O$	= 62,86	= 17,53 %	17,24	17,55	17,20	
			8.	9.	10.	
$4^1/_2\,H_2O$	= 80,82	= 21,46 „	21,74	21,62	21,04	

d) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser von 15°:
11) 16,0959 Grm. Lösung hinterliessen 0,0777 Grm. Substanz (Wasser = 16,0182 Grm.).
12) 16,7804 Grm. Lösung hinterliessen 0,0782 Grm. Substanz (Wasser = 16,7022 Grm.).
13) 15,8954 Grm. Lösung hinterliessen 0,0729 Grm. Substanz (Wasser = 15,8225 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:
0,485 0,469 0,461 (i. M. = 0,472) Thle. Salz
oder 1 Thl. Salz löst sich in 212 Thln. Wasser von 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Zink,

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COO)_2\,Zn\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung in kleinen Körnchen, welche krystallographisch nur undeutlich ausgebildet sind, mit 1 Mol. Wasser ab.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 160°:
1) 0,3568 Grm. Subst. verloren 0,0224 Grm. H_2O (= 6,29 %).
2) 0,4559 „ „ „ 0,0283 „ „ (= 6,23 „).
3) 0,2831 „ „ „ 0,0183 „ „ (= 6,48 „).

b) **Bestimmung des Zinks; bei 160° getrocknet, als ZnO:**

4) 0,3344 Grm. Substanz lieferten 0,0996 Grm. ZnO (= 0,0799 Grm. Zn).

5) 0,2648 Grm. Substanz lieferten 0,0785 Grm. ZnO (= 0,0630 Grm. Zn).

Berechn. für $C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COO)_2Zn\end{matrix}\right.$:			Gefunden. 4.	5.
$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COO)_2\end{matrix}\right.$	= 208,53	= 76,27 %	—	—
Zn	= 64,90	= 23,73	23,90	23,80
	273,43	100,00		

			1.	2.	3.
H_2O	= 17,96	= 6,17 %	6,29	6,23	6,48

c) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser von 15°:

6) 16,9040 Grm. Lösung hinterliessen 0,0921 Grm. Subst. (Wasser = 16,8119 Grm.).

7) 18,2133 Grm. Lösung hinterliessen 0,0986 Grm. Subst. (Wasser = 18,1147 Grm.).

8) 17,0955 Grm. Lösung hinterliessen 0,0941 Grm. Subst. (Wasser = 17,0014 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

0,548 0,545 0,554 (i. M. = 0,549) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 182 Thln. Wasser von 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Cadmium,

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COO)_2Cd\end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

Krystallisirt in farblosen, sehr feinen Nadeln, welche meist büschelförmig zu einem dichten Haufwerk zusammengeballt sind. Das Salz enthält, unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, zwei Moleküle Krystallwasser, von denen bei 100° noch ein halbes Molekül zurückbleibt. Seine concentrirte heisse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer dicken, steifen Gallerte.

a) Bestimmung des Cadmiums in bei 160° getrocknetem Salz als $CdSO_4$:

1) 0,3382 Grm. Substanz lieferten 0,2180 Grm. $CdSO_4$ (= 0,1174 Grm. Cd).

2) 0,3145 Grm, Substanz lieferten 0,2037 Grm. $CdSO_4$ (= 0,1097 Grm. Cd).

b) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 160°:

3) 0,2873 Grm. Subst. verloren 0,0280 Grm. H_2O (= 9,80 %).
4) 0,3753 „ „ „ 0,0371 „ „ (= 9,90 „).

c) Bestimmung des Krystallwassers in bei 100° getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 160°:

5) 0,2656 Grm. Subst. verloren 0,0063 Grm. H_2O (= 2,39 %).
6) 0,3464 „ „ „ 0,0082 „ „ (= 2,39 „).
7) 0,3216 „ „ „ 0,0071 „ „ (= 2,24 „).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Cd\end{cases}$			Gefunden.		
			1.	2.	
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53	= 65,14 %	—	—	
Cd	= 111,60	= 34,86	34,74	34,88	
	320,13	100,00			
			3.	4.	
2 H_2O	= 35,92	= 10,09 %	9,80	9,90	
			5.	6.	7.
½ H_2O	= 8,98	= 2,73 „	2,39	2,39	2,24

d) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser von 15°:

8) 18,4762 Grm. Lösung hinterliessen 0,1400 Grm. Subst. (Wasser = 18,3362 Grm.).
9) 18,3697 Grm. Lösung hinterliessen 0,1371 Grm. Subst. (Wasser = 18,2326 Grm.).
10) 19,0450 Grm. Lösung hinterliessen 0,1390 Grm. Subst. (Wasser = 18,9060 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

0,764 0,752 0,736 (i. M. = 0,751) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 133 Thln. Wasser von 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Blei.

Wurde dargestellt durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes in heisser wässriger Lösung mit essigsaurem Blei. Erscheint zunächst als weisser, gelatinöser, nachher mehr krystallinischer Niederschlag, in Wasser unlöslich. Das unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei. Dasselbe ist basisch (entsprechend dem Bleisalz der Nitrophtalsäure von C. Marignac[1]) und nähert sich vielleicht der Zusammensetzung: neutrales Salz + ¼ PbO.

[1]) C. Marignac, Ann. Chem. Pharm. 38, 1.

Es verloren nach dem Trocknen unter dem Exsiccator beim Erhitzen auf 160°:

0,5058	Grm. Substanz	=	0,0060	Grm.
0,3865	„ „	=	0,0044	„
0,4549	„ „	=	0,0049	„

Bestimmung des Bleies in bei 160° getrocknetem Salz als $PbSO_4$:

1) 0,3821 Grm. Substanz lieferten 0,3033 Grm. $PbSO_4$ (= 0,2071 Grm. Pb).
2) 0,4500 Grm. Substanz lieferten 0,3582 Grm. $PbSO_4$ (= 0,2446 Grm. Pb).
3) 0,4998 Grm. Substanz lieferten 0,4000 Grm. $PbSO_4$ (= 0,2732 Grm. Pb).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Pb\end{cases}$. $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Pb\end{cases} + \frac{1}{4}PbO$.

$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	=208,53=50,25%	$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases} + \frac{1}{4}O$	=212,52	=45,14%
Pb	=206,40=49,75	Pb + $\frac{1}{4}$Pb	=258,20	=54,86
	414,93 100,00		470,72	100,00

Gefunden.

1.	2.	3.
—	—	—
54,14	54,29	54,69

γ-Mononitroisophtalsaures Kupfer.

Erhalten durch Versetzen der wässrigen Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer. Das Salz bildet so einen blauen, gelatinösen Niederschlag, der in Wasser ganz unlöslich ist. Beim Erhitzen färbt es sich schön grün, schliesslich verpufft es. Unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wird es wasserfrei. Dasselbe ist ebenfalls basisch und nähert sich ungefähr der Zusammensetzung: neutrales Salz + $\frac{1}{2}$CuO.

Es verloren nach dem Trocknen unter dem Exsiccator beim Erhitzen auf 160°:

0,2867	Grm. Substanz	=	0,0067	Grm.
0,2732	„ „	=	0,0056	„
0,2189	„ „	=	0,0040	„

Bestimmung des Kupfers in bei 160° getrocknetem Salz als CuO:

1)	0,2800	Grm. Subst. lieferten	0,1028	Grm. CuO	(=0,0821	Grm. Cu).
2)	0,2676	„ „ „	0,0981	„ „	(=0,0783	„ „).
3)	0,4246	„ „ „	0,1687	„ „	(=0,1348	„ „).
4)	0,2877	„ „ „	0,1119	„ „	(=0,0894	„ „).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Cu\end{cases}$			$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Cu\end{cases} + \frac{1}{2}CuO$.		
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53	= 76,71%	$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases} + \frac{1}{2}O$	= 216,51	= 69,51%
Cu	= 63,30	= 23,29	Cu + ½ Cu	= 94,95	= 30,49
	271,83	100,00		311,46	100,00

Gefunden.

1.	2.	3.	4.
—	—	—	—
29,37	29,30	31,77	31,08

γ-Mononitroisophtalsaures Silber, $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOAg)_2\end{cases}$.

Scheidet sich beim Vermischen der heissen, wässrigen Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit salpetersaurem Silber als schwach gelblich gefärbter, voluminöser Niederschlag ab, der in Wasser nur wenig löslich ist. Das Salz färbt sich am Licht und bei 100° bräunlich, höher erhitzt verpufft es sehr lebhaft (ganz ähnlich dem Silbersalz der Nitrophtalsäure, C. Marignac[1]), und der Phtalsäure, F. Lossen[2]). Unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet ist dasselbe wasserfrei.

Es verloren nach dem Trocknen unter dem Exsiccator beim Erhitzen auf 130°:

0,3079 Grm. Substanz = 0,0020 Grm.
0,4898 „ „ = 0,0024 „
0,4150 „ „ = 0,0026 „

Bestimmung des Silbers, bei 130° getrocknet, als AgCl:
1) 0,3675 Grm. Subst. lieferten 0,2480 Grm. AgCl (= 0,1867 Grm. Ag).
2) 0,6336 „ „ „ 0,4293 „ „ (= 0,3231 „ „).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOAg)_2\end{cases}$.			Gefunden. 1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53	= 49,20 %	—	—
Ag_2	= 215,32	= 50,80	50,80	51,00
	423,85	100,00		

[1]) C. Marignac, a. a. O.
[2]) F. Lossen, Ann. Chem. Pharm. 144, 71.

γ-Mononitroisophtalsaures Mangan,

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COO)_2Mn\end{matrix}\right. + 5H_2O.$$

Krystallisirt in kurzen, derben Prismen, die sich an der Luft leicht bräunlich färben. Aus sehr heisser Lösung scheiden sich bei raschem Erkalten zuweilen feine Nadeln ab (wahrscheinlich von wasserfreiem Salz), welche durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur sich vollständig in die glänzenden körnigen Krystalle des wasserhaltigen Salzes umwandeln. Das letztere enthält 5 Mol. Krystallwasser, von denen beim Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure die Hälfte, $2^1/_2$ Mol., entweichen.

a) Bestimmung des Krystallwassers in abgepresstem Salz durch Erhitzen auf 150°:

1) 0,5413 Grm. Subst. verloren 0,1373 Grm. H_2O (= 25,36 %).
2) 0,6283 „ „ „ 0,1599 „ „ (= 25,45 „).
3) 0,4489 „ „ „ 0,1140 „ „ (= 25,40 „).
4) 0,5392 „ „ „ 0,1368 „ „ (= 25,38 „).
5) 0,6767 „ „ „ 0,1719 „ „ (= 25,42 „).

b) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 150°:

6) 0,3126 Grm. Subst. verloren 0,0445 Grm. H_2O (= 14,23 %).
7) 0,3102 „ „ „ 0,0441 „ „ (= 14,23 „).
8) 0,3233 „ „ „ 0,0459 „ „ (= 14,23 „).

c) Bestimmung des Mangans in bei 150° getrocknetem Salz als $MnSO_4$:

9) 0,3594 Grm. Substanz lieferten 0,2048 Grm. $MnSO_4$ (= 0,0745 Grm. Mn).
10) 0,3345 Grm. Substanz lieferten 0,1898 Grm. $MnSO_4$ (= 0,0691 Grm. Mn).

Berechn. für $C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COO)_2Mn\end{matrix}\right.$			Gefunden.				
			9.	10.			
$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COO)_2\end{matrix}\right.$	= 208,53	= 79,19 %	—	—			
Mn	= 54,80	= 20,81	20,74	20,68			
	263,33	100,00					
			6.	7.	8.		
$2^1/_2 H_2O$	= 44,90	= 14,57 %	14,23	14,23	14,23		
			1.	2.	3.	4.	5.
$5H_2O$	= 89,80	= 25,43 „	25,36	25,45	25,40	25,38	25,42

d) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser von 15°:

11) 18,1013 Grm. Lösung hinterliessen 0,4324 Grm. Substanz (Wasser = 17,6689 Grm.).
12) 17,1397 Grm. Lösung hinterliessen 0,4083 Grm. Substanz (Wasser = 16,7314 Grm.).
13) 18,1425 Grm. Lösung hinterliessen 0,4323 Grm. Substanz (Wasser = 17,7102 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

2,448 2,441 2,441 (i. M. = 2,443) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 41 Thln. Wasser von 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Eisen(oxyd).

Dargestellt durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit Eisenchlorid. Aeusserst gelatinöser, hellbrauner Niederschlag, der sich nur sehr schwer auswaschen lässt. Beim Trocknen schrumpft derselbe stark zusammen unter Annahme einer dunkelbraunen Färbung. Das Salz ist ein basisches und nähert sich etwa der Zusammensetzung: neutrales Salz + $^3/_4\,Fe_2O_3$.

Bestimmung des Eisens in bei 150° getrocknetem Salz als Fe_2O_3:

1) 0,3967 Grm. Substanz lieferten 0,1265 Grm. Fe_2O_3 (= 0,0886 Grm. Fe).
2) 0,2733 Grm. Substanz lieferten 0,0883 Grm. Fe_2O_3 (= 0,0618 Grm. Fe).

Berechn. für $\left[C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COO)_2\end{matrix}\right.\right]_3 Fe_2$.

$\left[C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COO)_2\end{matrix}\right.\right]_3$	= 625,59	= 84,84 %
Fe_2	= 111,80	= 15,16
	737,39	100,00

Berechn. für $\left[C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COO)_2\end{matrix}\right.\right]_3 Fe_2 + {}^3/_4\,Fe_2O_3$.			Gefunden. 1.	2.
$\left[C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COO)_2\end{matrix}\right.\right]_3 + {}^3/_4\,O_3$	= 663,25	= 77,22 %	—	—
$Fe_2 + {}^3/_4\,Fe_2$	= 195,65	= 22,78	22,35	22,62
	858,90	100,00		

γ-Mononitroisophtalsaures Kobalt,

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Co\end{cases} + 4^1/_2H_2O.$$

Scheidet sich erst aus der ziemlich concentrirten Lösung in hellrothen, rundlichen Krystallkörnern ohne deutliche krystallographische Ausbildung ab, am besten noch bei langsamer Verdunstung unter dem Exsiccator über Schwefelsäure. Das Salz enthält $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser; beim Trocknen in höherer Temperatur nimmt es eine schön blauviolette Färbung an.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 160°:

1) 0,3358 Grm. Subst. verloren 0,0786 Grm. H_2O (= 23,40 %).
2) 0,2354 „ „ „ 0,0543 „ „ (= 23,05 „).
3) 0,3572 „ „ „ 0,0831 „ „ (= 23,29 „).

b) Bestimmung des Kobalts in bei 160° getrocknetem Salz als $CoSO_4$:

4) 0,2552 Grm. Substanz lieferten 0,1451 Grm. $CoSO_4$ (= 0,0550 Grm. Co).
5) 0,2717 Grm. Substanz lieferten 0,1566 Grm. $CoSO_4$ (= 0,0594 Grm. Co).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Co\end{cases}$			Gefunden.		
			4.	5.	
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53	= 78,06 %	—	—	
Co	= 58,60	= 21,94	21,57	21,90	
	267,13	100,00			
			1.	2.	3.
$4^1/_2H_2O$	= 80,82	= 23,23 %	23,40	23,05	23,29

c) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 15°:

6) 14,9593 Grm. Lösung hinterliessen 0,3175 Grm. Subst. (Wasser = 14,6418 Grm.).
7) 16,3030 Grm. Lösung hinterliessen 0,3438 Grm. Subst. (Wasser = 15,9592 Grm.).
8) 18,4812 Grm. Lösung hinterliessen 0,3890 Grm. Subst. (Wasser = 18,0922 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

2,17 2,15 2,15 (i. M. = 2,16) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 46,3 Thln. Wasser von 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Nickel,

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Ni\end{cases} + 4^1/_2 H_2O.$$

Kleine, rundliche Körnchen von undeutlicher krystallographischer Ausbildung und bläulich-grüner Farbe, welche beim Erhitzen in gelblich-grün übergeht. Man erhält es am besten durch Eindunsten seiner wässrigen Lösung unter dem Exsiccator über Schwefelsäure. Das Salz scheidet sich dann mit $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser ab.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 160°:

1) 0,3126 Grm. Subst. verloren 0,0718 Grm. H_2O (= 22,99 %).
2) 0,2851 „ „ „ 0,0653 „ „ (= 22,95 „).
3) 0,3344 „ „ „ 0,0764 „ „ (= 22,87 „).

b) Bestimmung des Nickels in bei 160° getrocknetem Salz als $NiSO_4$:

4) 0,2408 Grm. Substanz lieferten 0,1372 Grm. $NiSO_4$ (= 0,0521 Grm. Ni).
5) 0,2198 Grm. Substanz lieferten 0,1253 Grm. $NiSO_4$ (= 0,0475 Grm. Ni).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Ni\end{cases}$			Gefunden.		
			4.	5.	
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53	= 78,06 %	—	—	
Ni	= 58,60	= 21,94	21,67	21,60	
	267,13	100,00			
			1.	2.	3.
$4^1/_2 H_2O$	= 80,82	= 23,23 %	22,99	22,95	22,87

c) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 15°:

6) 18,5672 Grm. Lösung hinterliessen 0,4962 Grm. Subst. (Wasser = 18,0710 Grm.).
7) 16,5203 Grm. Lösung hinterliessen 0,4406 Grm. Subst. (Wasser = 16,0797 Grm.).
8) 16,9080 Grm. Lösung hinterliessen 0,4472 Grm. Subst. (Wasser = 16,4608 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

2,75 2,74 2,72 (i. M. = 2,74) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 36,5 Thln. Wasser von 15°.

γ-Mononitroisophtalsäure-Aethyläther,

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NO_2\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix}\right..$$

Wurde bereits von Henry E. Storrs u. R. Fittig[1]) untersucht. Der von mir dargestellte Aether zeigt den richtigen Schmelzpunkt 83,5° und die übrigen von seinen Entdeckern angegebenen Eigenschaften. Ich bereitete ihn nur, um daraus durch Reductionsmittel direct den Aether der Amidosäure zu gewinnen. Den genauen und sorgfältigen Angaben der beiden früheren Forscher möchte ich noch Folgendes beifügen. Beim gelinden Erwärmen entwickelt der Aether einen sehr angenehmen, an Anis erinnernden Geruch. Eine ganz interessante und charakteristische Erscheinung habe ich beim Erstarren desselben beobachtet. Es bilden sich nämlich in der geschmolzenen Masse an verschiedenen Stellen kleine kugelige Krystallpünktchen, von welchen als Centren aus die Substanz strahlenförmig krystallisirt. Hierbei entstehen zumeist um die zuerst erschienenen Krystalle in einiger Entfernung von ihnen ringförmige, concentrische Zonen von eben solchen Krystallpünktchen, welche wiederum für sich die Centren neuer Anhäufungen von Körnchen sind. Während dieses ganzen Processes ist ein sehr deutliches Knistern und Krachen hörbar, hervorgerufen durch rasches Zusammenziehen der erstarrten Schmelze. Diese Contraction habe ich überdies durch einen besonderen Versuch nachgewiesen. Ein kleiner Cylinder wurde mit der geschmolzenen Substanz angefüllt und dann möglichst langsam erkalten gelassen. Hierbei bildete sich an der Oberfläche der fest werdenden Masse eine sehr deutliche trichterförmige Vertiefung als Beweis der Zusammenziehung. Diese Erscheinungen sind übrigens denen sehr ähnlich, welche A. C. Oudemans jr.[2]) am Terephtalsäureäthyläther beobachtet hat. Die Reinheit des von mir erhaltenen Aethers wurde durch folgende Analysen bestätigt.

---

[1]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, a. a. O.
[2]) A. C. Oudemans jr., Zeitschr. Chem. 1869, S. 84.

1) 0,3058 Grm. Substanz, bei 80° getrocknet, lieferten 0,6004 Grm. CO_2 (= 0,1637 Grm. C) und 0,1404 Grm. H_2O (= 0,0156 Grm. H).

2) 0,5276 Grm. Subst. lieferten 25 Ccm. N bei 5° und 738 Mm. (= 0,0297 Grm. N).

3) 0,6012 Grm. Subst. lieferten 27,5 Ccm. N bei 6,5° und 728,5 Mm. (= 0,0320 Grm. N).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}$.					Gefunden.		
					1.	2.	3.
C_{12}	=	143,64	=	53,91 %	53,53	—	—
H_{13}	=	13	=	4,88	5,10	—	—
N	=	14,01	=	5,26	—	5,63	5,31
O_6	=	95,76	=	35,95	—	—	—
		266,41		100,00			

γ-Mononitroisophtalsäure-Methyläther,

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOCH_3)_2\end{cases}.$$

Wurde in entsprechender Weise mit Methylalkohol gewonnen, wie der Aethyläther, und ist demselben sehr ähnlich. Er stellt feine, weisse, glänzende Nadeln dar, welche meist eine verfilzte Masse bilden, wie Asbest oder Glaswolle; in Alkohol löslich, vom Schmelzpunkt 121,5°. Entwickelt ebenfalls beim Erwärmen einen sehr angenehmen, an Anis erinnernden Geruch, zeigt jedoch die oben für den Aethyläther erwähnten charakteristischen Eigenschaften beim Erstarren nicht.

1) 0,4025 Grm. Subst., bei 100° getrocknet, lieferten 0,7373 Grm. CO_2 (= 0,2011 Grm. C) und 0,1520 Grm. H_2O (= 0,0169 Grm. H).

2) 0,5634 Grm. Substanz lieferten 1,0353 Grm. CO_2 (= 0,2824 Grm. C) und 0,2036 Grm. H_2O (= 0,0226 Grm. H).

3) 0,4003 Grm. Subst. lieferten 20,6 Ccm. N bei 5° und 742,5 Mm. (= 0,0246 Grm. N).

4) 0,3580 Grm. Subst. lieferten 18 Ccm. N bei 5° und 742,5 Mm. (= 0,0215 Grm. N).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOCH_3)_2\end{cases}$.					Gefunden.			
					1.	2.	3.	4.
C_{10}	=	119,70	=	50,19 %	49,98	50,11	—	—
H_9	=	9	=	3,78	4,20	4,01	—	—
N	=	14,01	=	5,88	—	—	6,14	6,00
O_6	=	95,76	=	40,15	—	—	—	—
		238,47		100,00				

γ-Monoamidoisophtalsäure, $C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ (COOH)_2 \end{matrix} \right. + 2\,H_2O$.

Die Reduction der Nitroisophtalsäure mit Zinn und Salzsäure, welche schon von Henry E. Storrs u. R. Fittig[1]) vorgenommen wurde, verläuft sehr glatt und liefert auch leicht ein reines und schönes Produkt. Die von mir nach dieser Vorschrift dargestellte Verbindung zeigt vollkommen die Eigenschaften, welche die früheren Forscher an ihr beobachteten, so dass ich deren ausführlichen Angaben nichts Bemerkenswerthes hinzuzufügen habe. Nachzutragen sind vielleicht nur noch die Reactionen der Säure und ihre Löslichkeitsbestimmungen. Beim starken Erhitzen nimmt sie eine sehr schöne gelbe Farbe an; in wässriger Lösung giebt sie ausnehmend leicht Veranlassung zu einer kräftigen Schimmelpilzwucherung.

Die freie Amidoisophtalsäure wird durch Eisenchlorid intensiv rothbraun gefärbt, am deutlichsten sichtbar beim Eingiessen ihrer wässrigen Lösung in eine verdünnte Eisenchloridlösung. Das neutrale Kaliumsalz giebt keine Fällung mit $CaCl_2$, $Sr(NO_3)_2$, $BaCl_2$, $MgSO_4$, $MnSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, dagegen mit

$ZnSO_4$ = weissen Niederschlag,
$CdSO_4$ = desgl.,
Fe_2Cl_6 = braunrothen Niederschlag,
$CuSO_4$ = hellgrünen "
$AgNO_3$ = weissen "
$Pb(C_2H_3O_2)_2$ = desgl.,
$HgCl_2$ = desgl.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben:

a) In Wasser von 15°:

1) 17,5980 Grm. Lösung hinterliessen nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und Trocknen des Rückstandes bei 130° 0,0185 Grm. Substanz (Wasser = 17,5795 Grm.).

2) 19,2682 Grm. Lösung lieferten, ebenso behandelt, 0,0197 Grm. Substanz (Wasser = 19,2485 Grm.).

3) 19,5585 Grm. Lösung lieferten 0,0200 Grm. Substanz (Wasser = 19,5385 Grm.).

[1]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, a. a. O.

b) In Wasser von 99°:

4) 18,7703 Grm. Lösung lieferten 0,1776 Grm. Substanz (Wasser = 18,5927 Grm.).

5) 24,0929 Grm. Lösung lieferten 0,2129 Grm. Substanz (Wasser = 23,8800 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von

15°	0,105	0,103	0,103	(i. M. = 0,104)
99°	0,955	0,892		(i. M. = 0,924) Thle. Subst.

oder es löst sich 1 Thl. Substanz in

962 Thln. Wasser von 15° und
108,2 „ „ „ 99°.

Von der Reinheit der Verbindung überzeugte ich mich überdies durch folgende Analysen:

1) 6098 Grm. Substanz, bei 150° getrocknet, lieferten 1,1857 Grm. CO_2 (= 0,3233 Grm. C) und 0,2187 Grm. H_2O (= 0,0244 Grm. H).

2) 0,3032 Grm. Substanz lieferten 19,5 Ccm. N bei 6° u. 731 Mm. (= 0,0228 Grm. N).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases}$				Gefunden. 1.	2.
C_8	= 95,76	=	53,01 %	53,03	—
H_7	= 7	=	3,88	4,00	—
N	= 14,01	=	7,76	—	7,54
O_4	= 63,84	=	35,35	—	—
	180,61		100,00		

Die Säure scheidet sich aus wässriger Lösung mit 2 Mol. Krystallwasser ab, welches sie beim Erhitzen auf 140° leicht verliert.

1) 0,5439 Grm. Substanz (abgepresst) verloren beim Trocknen bei 140° 0,0882 Grm. H_2O (= 16,22 %).

2) 0,6327 Grm. Subst. verloren 0,1029 Grm. H_2O (= 16,27 %).
3) 0,8602 „ „ „ 0,1402 „ „ (= 16,30 „).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases} + 2H_2O$.			Gefunden. 1.	2.	3.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases}$	= 180,61	= 83,41 %	—	—	—
$2H_2O$	= 35,92	= 16,59	16,22	16,27	16,30
	216,53	100,00			

Salze der γ-Monoamidoisophtalsäure.

A. Mit Säuren.

Salzsaure γ-Monoamidoisophtalsäure,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases}.HCl + H_2O.$$

Wurde bereits von Henry E. Storrs u. R. Fittig[1]) dargestellt und beschrieben. Aus dieser Verbindung erhielt ich mittelst Platinchlorid ein sehr schönes Doppelsalz, welches sich beim Erkalten der heiss gemischten Lösungen in prachtvoll dunkelgelben, sehr dünnen und schmalen Blättchen und Prismen abscheidet, die meist zu stern- und strahlenförmigen Gruppen vereinigt sind. Dasselbe ist nach der Formel

$$\left[C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases}.HCl\right]_2.PtCl_4 + 3^1/_2 H_2O$$

zusammengesetzt. Beim Erhitzen färbt es sich intensiv rothgelb.

a) Bestimmung des Krystallwassers in abgepresstem Salz durch Erhitzen auf 120°:

1) 0,2601 Grm. Subst. verloren 0,0193 Grm. H_2O (= 7,45 %).
2) 0,3441 „ „ „ 0,0269 „ „ (= 7,82 „).
3) 0,2496 „ „ „ 0,0183 „ „ (= 7,39 „).

b) Bestimmung des Platins in bei 120° getrocknetem Salz:

4) 0,2408 Grm. Subst. lieferten 0,0606 Grm. Pt.
5) 0,3172 „ „ „ 0,0801 „ „
6) 0,2313 „ „ „ 0,0585 „ „

Berechn. für $\left[C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases}.HCl\right]_2.PtCl_4.$			Gefunden. 4.	5.	6.
$\left[C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases}.HCl\right]_2.Cl_4$	= 575,44	= 74,74 %	—	—	—
Pt	= 194,46	= 25,26	25,19	25,25	25,23
	769,90	100,00			
			1.	2.	3.
$3^1/_2 H_2O$	= 62,86	= 7,55 %	7,45	7,82	7,39

[1]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, a. a. O.

Bromwasserstoffsaure γ-Amidoisopthalsäure,

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\(COOH)_2\end{matrix}\right. . HBr.$$

Bildet sich leicht beim Auflösen der freien Amidosäure in wässriger Bromwasserstoffsäure und krystallisirt daraus in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln oder in kurzen Prismen. Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich; ihre concentrirte heisse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem dicken Brei dicht verfilzter Nadeln, schliesslich geht das Ganze in eine feste, harte Masse über. In wässriger Bromwasserstoffsäure ist das Salz schwerer löslich, als in reinem Wasser. Unter dem Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk getrocknet enthält es kein Krystallwasser; es verloren von derartig getrockneter Substanz bei 100°:

0,2867 Grm. = 0,0027 Grm.
0,2654 „ = 0,0042 „
0,2724 „ = 0,0036 „

1) 0,2840 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten durch Fällen mit salpetersaurem Silber 0,2064 Grm. AgBr (= 0,0889 Grm. HBr).

2) 0,2612 Grm. Substanz lieferten 0,1897 Grm. AgBr (= 0,0817 Grm. HBr).

Berechn. für $C_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\(COOH)_2\end{matrix}\right. . HBr$			Gefunden. 1.	2.
$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\(COOH)_2\end{matrix}\right.$	= 180,61	= 69,11%	—	—
HBr	= 80,75	= 30,89	31,33	31,28
	261,36	100,00		

Salpetersaure γ-Amidoisophtalsäure,

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\(COOH)_2\end{matrix}\right. . NO_3H + 1^1/_2 H_2O.$$

Krystallisirt in sehr schönen farblosen Tafeln und Blättchen oder bei langsamer Abkühlung der wässrigen Lösung in kurzen, derben Prismen mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. In kaltem Wasser ist die Verbindung nicht sehr leicht löslich.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 100°:

1) 0,3614 Grm. Subst. verloren 0,0359 Grm. H_2O (= 9,97 %).
2) 0,4887 „ „ „ 0,0488 „ „ (= 10,00 „).

b) Bestimmung des Stickstoffs in bei 100° getrocknetem Salz:

3) 0,6058 Grm. Subst. lieferten 59 Ccm. N bei 12° und 734,5 Mm. (= 0,0677 Grm. N).

4) 0,3742 Grm. Subst. lieferten 38 Ccm. N bei 12° und 734,5 Mm. (= 0,0436 Grm. N).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases} . NO_3H = C_8H_8O_7N_2$.					Gefunden.	
					3.	4.
$C_8H_8O_7$	=	215,48	=	88,50 %	—	—
N_2	=	28,02	=	11,50	11,17	11,69
		243,50		100,00		
					1.	2.
$1\frac{1}{2}H_2O$	=	26,94	=	9,96 %	9,97	10,00

B. Metallsalze der Amidoisophtalsäure.

Henry E. Storrs und R. Fittig[1]) haben von den Metallsalzen der γ-Amidoisophtalsäure nur das Kupfersalz dargestellt. Ich bereitete noch eine Anzahl Salze zum Theil durch Zufügen der freien Säure zu den in Wasser gelösten oder suspendirten Carbonaten, zum Theil durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit den betreffenden Metallsalzen. Die wässrigen Lösungen sämmtlicher untersuchten Salze färben sich bei längerem Stehen stark braunroth und geben in diesem Zustande leicht Veranlassung zu einer dichten Schimmelbildung.

γ-Monoamidoisophtalsaures Kalium, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOK)_2\end{cases}$.

Dasselbe stellt getrocknet eine amorphe, harte Masse dar, in Wasser äusserst leicht löslich. Beim Erhitzen mit Alkohol von 80 % nimmt das Salz eine ölige Beschaffenheit an, durch Alkohol von 90 % wird es jedoch wieder fest. Hierbei geht ein Theil der Substanz in Lösung und kann daraus durch Eindunsten unter dem Exsiccator über Schwefelsäure wieder gewonnen werden, und zwar aus Alkohol von 80 % in einer glasigen, opalartigen Form, aus Alkohol von 90 % in feinen Nadeln.

---

[1]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, a. a. O.

1) 0,4570 Grm. Substanz, aus Alkohol von 90% krystallisirt und bei 130° getrocknet, lieferten 0,3057 Grm. K_2SO_4 (= 0,1373 Grm. K).
2) 0,5348 Grm. Substanz lieferten 0,3594 Grm. K_2SO_4 (= 0,1614 Grm. K).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOK)_2\end{cases}$.			Gefunden. 1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 69,59 %	—	—
K_2	= 78,08	= 30,41	30,06	30,20
	256,69	100,00		

γ-Monoamidoisophtalsaures Natrium,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COONa)_2\end{cases}.$$

Verhält sich dem Kaliumsalz ganz analog, wird jedoch durch Behandeln mit Alkohol von 80% nicht in eine flüssige Masse verwandelt. Das Salz ist ebenfalls in Alkohol löslich und bleibt beim Verdampfen desselben unter dem Exsiccator über Schwefelsäure in amorphem Zustande zurück, vom Aussehen des gewöhnlichen Steinmarks.

1) 0,1831 Grm. Substanz, aus Alkohol von 80% krystallisirt und bei 140° getrocknet, lieferten 0,0846 Grm. Na_2CO_3 (= 0,0367 Grm. Na).
2) 0,2265 Grm. Substanz lieferten 0,1048 Grm. Na_2CO_3 (= 0,0455 Grm. Na).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COONa)_2\end{cases}$.			Gefunden. 1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 79,54 %	—	—
Na_2	= 45,96	= 20,46	20,09	20,10
	224,57	100,00		

γ-Monoamidoisophtalsaures Magnesium,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Mg\end{cases} + 4^1/_2H_2O.$$

Krystallisirt in äusserst feinen, langen Nadeln, welche meist zu einem dichten Filz zusammengelagert sind. In wässriger Lösung färbt sich dasselbe weniger leicht braun, als wie das Calcium- und Strontiumsalz. Es enthält, unter

dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welche leicht bei 130° fortgehen.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 130°:

1) 0,3487 Grm. Subst. verloren 0,1007 Grm. H_2O (= 28,92 %).
2) 0,3739 „ „ „ 0,1076 „ „ (= 28,80 „).

b) Bestimmung des Magnesiums in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz als MgO:

3) 0,2409 Grm. Substanz lieferten 0,0343 Grm. MgO (= 0,0206 Grm. Mg).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Mg\end{cases} + 4^1/_2 H_2O$.			Gefunden. 1.	2.	3.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 63,03 %	—	—	—
Mg	= 23,94	= 8,45	—	—	8,60
$4^1/_2 H_2O$	= 80,82	= 28,52	28,92	28,80	—
	283,37	100,00			

c) Bestimmung des Magnesiums in bei 130° getrocknetem Salz:

4) 0,2444 Grm. Substanz lieferten 0,0494 Grm. MgO (= 0,0296 Grm. Mg).
5) 0,2635 Grm. Substanz lieferten 0,0537 Grm. MgO (= 0,0322 Grm. Mg).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Mg\end{cases}$.			Gefunden. 4.	5.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 88,18 %	—	—
Mg	= 23,94	= 11,82	12,13	12,20
	202,55	100,00		

d) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 15°:

6) 9,5671 Grm. Lösung hinterliessen nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und Trocknen des Rückstandes bei 130° 1,5780 Grm. Substanz (Wasser = 7,9891 Grm.).
7) 9,5820 Grm. Lösung hinterliessen 1,6038 Grm. Subst. (Wasser = 7,9782 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

19,75 20,10 (i. M. = 19,93) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 5,02 Thln. Wasser von 15°.

γ-Monoamidoisophtalsaures Calcium,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Ca\end{cases} + 3^1/_2 H_2O.$$

Krystallisirt in feinen Nadeln, welche zu warzenförmigen, harten Krusten und kugligen Aggregaten vereinigt sind. Die wässrige Lösung färbt sich bei längerem Stehen tief rothbraun und entwickelt eine intensive Schimmelpilzwucherung. Das Salz scheidet sich mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser ab.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 150°:

1) 0,4382 Grm. Subst. verloren 0,0967 Grm. H_2O (= 22,08 %).
2) 0,2642 „ „ „ 0,0580 „ „ (= 22,00 „).
3) 0,4886 „ „ „ 0,1073 „ „ (= 21,99 „).

b) Bestimmung des Calciums in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz als CaO:

4) 0,7931 Grm. Subst. liefert. 0,1587 Grm. CaO (=0,1134 Grm. Ca).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Ca\end{cases} + 3^1/_2 H_2O$.			Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 63,47 %	—	—	—	—
Ca	= 39,90	= 14,18	—	—	—	14,30
$3^1/_2 H_2O$	= 62,86	= 22,35	22,08	22,00	21,99	—
	281,37	100,00				

c) Bestimmung des Calciums in bei 150° getrockn. Salz als CaO:

5) 0,2907 Grm. Subst. liefert. 0,0753 Grm. CaO (=0,0538 Grm. Ca).
6) 0,3142 „ „ „ 0,0809 „ „ (=0,0578 „ „).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Ca\end{cases}$.			Gefunden.	
			5.	6.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 81,74 %	—	—
Ca	= 39,90	= 18,26	18,50	18,42
	218,51	100,00		

d) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 15°:

7) 9,9293 Grm. Lösung hinterliessen 0,7040 Grm. Subst. (Wasser = 9,2253 Grm.).
8) 10,2357 Grm. Lösung hinterliessen 0,6922 Grm. Subst. (Wasser = 9,5435 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

7,63 7,25 (i. M. = 7,44) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 13,44 Thln. Wasser von 15°.

γ-Monoamidoisophtalsaures Strontium,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Sr\end{cases} + H_2O.$$

Krystallisirt in kleinen Tafeln und Blättchen, die meist zu einem dichten Haufwerk gruppirt sind. Die wässrige Lösung färbt sich sehr leicht rothbraun. Das unter dem Exsiccator getrocknete Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser. Bei höherer Temperatur getrocknet stellt dasselbe sehr schön glänzende Schuppen dar.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 150°:

1) 0,1655 Grm. Subst. verloren 0,0108 Grm. H_2O (= 6,55 %).
2) 0,1782 „ „ „ 0,0112 „ „ (= 6,30 „).

b) Bestimmung des Strontiums in bei 150° getrocknetem Salz als $SrSO_4$:

3) 0,1547 Grm. Substanz lieferten 0,1054 Grm. $SrSO_4$ (= 0,0502 Grm. Sr).
4) 0,1670 Grm. Substanz lieferten 0,1189 Grm. $SrSO_4$ (= 0,0543 Grm. Sr).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Sr\end{cases}$.			Gefunden.	
			3.	4.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 67,19 %	—	—
Sr	= 87,20	= 32,81	32,45	32,59
	265,81	100,00		
			1.	2.
H_2O	= 17,96	= 6,33 %	6,55	6,30

c) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 15°:

5) 9,5010 Grm. Lösung hinterliessen 0,7524 Grm. Subst. (Wasser = 8,7486 Grm.).
6) 9,7061 Grm. Lösung hinterliessen 0,7701 Grm. Subst. (Wasser = 8,9360 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

8,60 8,62 (i. M. = 8,61) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 11,61 Thln. Wasser von 15°.

γ-Monoamidoisophtalsaures Barium,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Ba\end{cases} + 1^1/_2 H_2O.$$

Scheidet sich gewöhnlich in mehr oder weniger braunroth gefärbten Prismen ab, welche strahlenförmig und bündelartig zusammengelagert sind. Das Salz enthält $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser nach dem Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 150°:

1) 0,2925 Grm. Subst. verloren 0,0228 Grm. H_2O (= 7,85 %).
2) 0,3246 „ „ „ 0,0254 „ „ (= 7,84 „).
3) 0,1865 „ „ „ 0,0143 „ „ (= 7,70 „).
4) 0,2689 „ „ „ 0,0213 „ „ (= 7,99 „).
5) 0,2537 „ „ „ 0,0195 „ „ (= 7,70 „).

b) Bestimmung des Bariums in bei 150° getrocknet. Salz als $BaSO_4$:

6) 0,1693 Grm. Substanz lieferten 0,1243 Grm. $BaSO_4$ (= 0,0731 Grm. Ba).
7) 0,2452 Grm. Substanz lieferten 0,1799 Grm. $BaSO_4$ (= 0,1058 Grm. Ba).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Ba\end{cases}$			Gefunden. 6.	7.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 56,63 %	—	—
Ba	= 136,80	= 43,37	43,20	43,15
	315,41	100,00		

			1.	2.	3.	4.	5.
$1^1/_2 H_2O$	= 26,94	= 7,87 %	7,85	7,84	7,70	7,99	7,70

c) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 15°:

8) 5,6818 Grm. Lösung hinterliessen 0,2922 Grm. Subst. (Wasser = 5,3896 Grm.).
9) 7,1998 Grm. Lösung hinterliessen 0,3713 Grm. Subst. (Wasser = 6,8285 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

5,42 5,44 (i. M. = 5,43) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 18,42 Thln. Wasser von 15°.

γ-Monoamidoisophtalsaures Zink, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Zn\end{cases}$

Wurde dargestellt durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit einer Zinkvitriollösung in der Hitze. Das Salz

scheidet sich hierbei als undeutlich krystallinischer Niederschlag ab, welcher sich nicht in Wasser löst.

Bestimmung des Zinks in bei 140° getrocknetem Salz als ZnO:

1) 0,2679 Grm. Substanz lieferten 0,0878 Grm. ZnO (= 0,0705 Grm. Zn).
2) 0,3360 Grm. Substanz lieferten 0,1103 Grm. ZnO (= 0,0885 Grm. Zn).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Zn\end{cases}$			Gefunden. 1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 73,35 %	—	—
Zn	= 64,90	= 26,65	26,36	26,34
	243,51	100,00		

γ-Monoamidoisophtalsaures Cadmium,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Cd\end{cases}.$$

Wurde ebenfalls durch Fällen erhalten. Das Salz ist ein amorpher Niederschlag, in Wasser ganz unlöslich.

Bestimmung des Cadmiums in bei 140° getrocknetem Salz als $CdSO_4$:

1) 0,1673 Grm. Substanz lieferten 0,1188 Grm. $CdSO_4$ (= 0,0639 Grm. Cd).
2) 0,1924 Grm. Substanz lieferten 0,1366 Grm. $CdSO_4$ (= 0,0736 Grm. Cd).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Cd\end{cases}$			Gefunden. 1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 61,54 %	—	—
Cd	= 111,60	= 38,46	38,20	38,29
	290,21	100,00		

γ-Monoamidoisophtalsaures Blei.

In derselben Weise dargestellt, wie die vorhergehenden Salze. Es ist ebenfalls amorph und in Wasser unlöslich. Seiner Zusammensetzung nach ist dasselbe ein basisches Salz, wenigstens entsprachen die für Blei gefundenen Werthe annähernd der Formel: neutrales Salz + $^1/_8$ PbO.

Bestimmung des Bleies in bei 140° getrocknetem Salz als PbO:
1) 0,5947 Grm. Subst. lieferten 0,3628 Grm. PbO (= 0,3363 Grm. Pb).
2) 0,5234 „ „ „ 0,3188 „ „ (= 0,2961 „ „).

Berechn. für $C_6 H_3 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ (COO)_2 Pb \end{matrix} \right.$.

$C_6 H_3 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ (COO)_2 \end{matrix} \right.$	= 178,61	= 46,39 %
Pb	= 206,40	= 53,61
	385,01	100,00

Berechn. für $C_6 H_3 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ (COO)_2 Pb \end{matrix} \right. + {}^1/_3 PbO$.			Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
$C_6 H_3 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ (COO)_2 \end{matrix} \right. + {}^1/_3 O$	= 180,61	= 43,73 %	—	—
$Pb + {}^1/_3 Pb$	= 232,40	= 56,27	56,56	56,58
	413,01	100,00		

γ-Monoamidoisophtalsaures Silber, $C_6 H_3 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ \left(\begin{matrix} COOH \\ COOAg \end{matrix} \right) \end{matrix} \right.$.

Der Niederschlag, welchen salpetersaures Silber in einer Lösung des neutralen Kaliumsalzes erzeugt, erscheint unter dem Mikroskop deutlich krystallisirt in kleinen Prismen. Dem gefundenen Gehalt an Silber gemäss ist dieses Salz das saure mit nur einem Atom Silber. Beim Kochen mit Wasser wird dasselbe vollständig zersetzt unter Reduction des Silbers.

Bestimmung des Silbers in bei 100° getrocknetem Salz als Ag:
1) 0,2445 Grm. Subst. lieferten 0,0915 Grm. Ag (= 37,40 %).
2) 0,2218 „ „ „ 0,0833 „ „ (= 37,60 „).

Berechn. für $C_6 H_3 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ (COO Ag)_2 \end{matrix} \right.$.

$C_6 H_3 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ (COO)_2 \end{matrix} \right.$	= 178,61	= 45,34 %
Ag_2	= 215,32	= 54,66
	393,93	100,00

Berechn. für $C_6 H_3 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ \left(\begin{matrix} COOH \\ COOAg \end{matrix} \right) \end{matrix} \right.$.			Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
$C_6 H_3 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ (COO)_2 H \end{matrix} \right.$	= 179,61	= 62,52 %	—	—
Ag	= 107,66	= 37,48	37,40	37,60
	287,27	100,00		

γ-Monoamidoisophtalsäure-Aethyläther,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}.$$

Aus den Aethern der γ-Nitroisophtalsäure lassen sich die der γ-Amidoisophtalsäure leicht direct gewinnen durch Reduction mittelst Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung in derselben Weise, wie A. Baeyer[1]) die Bereitung des Amidophtalsäureäthers beschrieben hat. Ich verwandte auf 50 Grm. γ-Mononitroisophtalsäureäthyläther 300 Grm. absoluten Alkohol und 500 Grm. starke Salzsäure, kühlte das Gemisch stark mit Eis und trug Zinkstaub langsam und in kleinen Portionen ein, bis eine lebhafte Wasserstoffentwicklung eintrat und die Krystallnadeln des Nitroäthers verschwunden waren. Die Reaction geht sehr leicht und glatt von Statten. Die Abscheidung des Amidoäthyläthers ist durch seine Unlöslichkeit in Wasser und stark verdünntem Alkohol sehr vereinfacht; das Produkt der Reduction giesst man in das mehrfache Volum Wasser, filtrirt den ausgeschiedenen Aether ab und krystallisirt ihn aus Alkohol um. So erhält man denselben in sehr schönen farblosen, dünnen Blättchen, welche meist büschelförmig vereinigt sind. In Wasser löst er sich selbst in der Hitze nur sehr wenig auf und krystallisirt daraus in langen, feinen Nadeln, welche kreuzweise übereinandergelagert sind. In Aether ist derselbe leicht löslich. Die sämmtlichen Lösungen zeigen eine sehr schöne violettrothe Fluorescenz, namentlich die ätherische. Der Körper schmilzt bei 118°, erstarrt bei ungefähr 113° und schmilzt dann genau wieder bei 118°. Durch Erwärmen wird er sehr stark elektrisch, so dass ein hineingetauchter Glasstab sofort dicht davon bedeckt wird.

1) 0,4352 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0,9651 Grm. CO_2 (= 0,2632 Grm. C) und 0,2599 Grm. H_2O (= 0,0289 Grm. H).

2) 0,4487 Grm. Subst. lieferten 0,9951 Grm. CO_2 (= 0,2714 Grm. C) und 0,2626 Grm. H_2O (= 0,0292 Grm. H).

3) 0,4196 Grm. Subst. lieferten 22,5 Ccm. N bei 12° und 748 Mm. (= 0,0263 Grm. N).

---

[1]) A. Baeyer, Ber. Berl. chem. Ges. 10, 124, 1079.

4) 0,3768 Grm. Subst. lieferten 20 Ccm. N bei 12° und 748 Mm. (= 0,0234 Grm. N).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}$.					Gefunden.			
					1.	2.	3.	4.
C_{12}	=	143,64	=	60,74 %	60,50	60,50	—	—
H_{15}	=	15	=	6,34	6,64	6,52	—	—
N	=	14,01	=	5,93	—	—	6,30	6,22
O_4	=	63,84	=	26,99	—	—	—	—
		236,49		100,00				

γ-Monoamidoisophtalsäure-Methyläther,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOCH_3)_2\end{cases}.$$

Wurde in entsprechender Weise aus γ-Mononitroisophtalsäure-Methyläther dargestellt. Ich verwandte auf 30 Grm. Nitroäther 200 Grm. Methylalkohol und 300 Grm. starke Salzsäure. Die Reaction geht auch hierbei sehr leicht und glatt vor sich. Zur Abscheidung des Amidoäthers ist es jedoch nöthig, die mit Wasser versetzte alkoholische Lösung mit Soda nahezu zu neutralisiren und hierauf stark mit essigsaurem Natron zu versetzen. Die in dieser Weise ausgefällten weissen Flocken werden dann abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Man erhält den Amidoäther so in ziemlich breiten, sehr dünnen Tafeln und Blättchen, welche meist etwas gelblich gefärbt sind; sie besitzen im trocknen Zustande einen sehr starken Glanz. In Wasser löst sich die Verbindung nur sehr wenig auf und krystallisirt daraus in schönen, langen Nadeln, welche büschelförmig gruppirt sind; in Aether ist dieselbe leicht löslich. Die verschiedenen Lösungen zeigen ebenfalls ein ausgezeichnetes Fluorescenzvermögen, am deutlichsten die ätherische. Der Körper schmilzt bei 176°, erstarrt bei ungefähr 164° und schmilzt dann genau wieder bei 176°. Beim Erwärmen treten dieselben elektrischen Erscheinungen auf, wie beim Aethyläther.

1) 0,3470 Grm. Substanz, bei 110° getrocknet, lieferten 0,7281 Grm. CO_2 (= 0,1986 Grm. C) und 0,1712 Grm. H_2O (= 0,0190 Grm. H).

2) 0,3833 Grm. Substanz lieferten 20,5 Ccm. N bei 11° und 748 Mm. (= 0,0241 Grm. N).

3) 0,4759 Grm. Subst. lieferten 28,2 Ccm. N bei 11° und 748 Mm. (= 0,0331 Grm. N).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOCH_3)_2\end{cases}$.					Gefunden.		
					1.	2.	3.
C_{10}	=	119,70	=	57,39 %	57,24	—	—
H_{11}	=	11	=	5,28	5,45	—	—
N	=	14,01	=	6,72	—	6,30	6,99
O_4	=	63,84	=	30,61	—	—	—
		208,55		100,00			

γ-Diazoisophtalsäure.

Die Amidoisophtalsäure geht beim Behandeln ihrer sauren Lösung mit salpetriger Säure bei möglichst niederer Temperatur sehr leicht und glatt in die Diazoisophtalsäure über. In Bezug auf die Darstellung dieser Verbindung will ich hier nur kurz erwähnen, dass ich dieselbe nach dem vortrefflichen Verfahren von V. Meyer[1]) vornahm. Als Lösungsmittel für die Amidoisophtalsäure wendet man jedoch zweckmässiger Salzsäure statt Schwefelsäure an, da die Verbindung mit der letzteren ausserordentlich schwer in kaltem Wasser löslich ist. Zu der stark abgekühlten wässerigen Lösung der salzsauren γ-Amidoisophtalsäure fügt man langsam und allmählich die berechnete Menge salpetrigsaures Kali. Hierbei scheidet sich nach einiger Zeit die neue Verbindung als röthlich gefärbte, krystallinische Masse ab, welche sich leicht abfiltriren und mit Eiswasser auswaschen lässt. Ich verzichte darauf, über ihre Eigenschaften jetzt schon ausführlichere Angaben zu machen, da ich beabsichtige, diese stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Isophtalsäure demnächst eingehender zu untersuchen.

Durch Kochen mit viel Wasser liefert die γ-Diazoisophtalsäure die weiter unten näher zu beschreibende γ-Oxyisophtalsäure von K. Heine[2]) und H. Lönnies[3]). Durch Behan-

---

[1]) V. Meyer, Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1074.
[2]) K. Heine, das. 13, 491.
[3]) H. Lönnies, das. 13, 703.

deln mit rauchenden Halogenwasserstoffsäuren entstehen in entsprechender Weise durch Halogene substituirte Isophtalsäuren, von welchen ich zunächst die gechlorte Säure dargestellt und auf ihr Verhalten geprüft habe.

γ-Monochlorisophtalsäure, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}Cl\\(COOH)_2\end{matrix}\right. + \frac{1}{2}H_2O$.

Beim Uebergiessen mit stark abgekühlter, rauchender Salzsäure löst sich die salzsaure Diazoisophtalsäure leicht auf zu einer mehr oder weniger rothbraunen Flüssigkeit, welche schon beim gelinden Erwärmen eine lebhafte Gasentwickelung von entweichendem Stickstoff zeigt. Nachdem man den grössten Theil der Salzsäure abgedampft hat, verdünnt man am besten mit Wasser, filtrirt die meist tief braunroth gefärbte Krystallmasse ab, wäscht sie etwas mit Wasser aus und krystallisirt sie aus heissem Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle um. So erhält man ein dichtes Haufwerk von langen, feinen Nadeln einer stark chlorhaltigen Säure, welche sich jedoch trotz ihres scheinbar ganz homogenen Aussehens nicht als die reine Monochlorisophtalsäure erweist. Die Verbindung lieferte bei den Analysen viel zu geringe Werthe für Chlor.

1) 0,3901 Grm. Subst., bei 140° getrocknet, lieferten 0,0799 Grm. AgCl (= 0,0198 Grm. Cl).

2) 0,2395 Grm. Substanz lieferten 0,0469 Grm. AgCl (= 0,0116 Grm. Cl).

3) 0,3408 Grm. Substanz lieferten 0,1116 Grm. AgCl (= 0,0276 Grm. Cl).

4) 0,3141 Grm. Substanz lieferten 0,1011 Grm. AgCl (= 0,0250 Grm. Cl).

Berechn. für $C_6H_3\left\{\begin{matrix}Cl\\(COOH)_2\end{matrix}\right.$			Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
$C_6H_3(COOH)_2$	= 164,60	= 82,31 %	—	—	—	—
Cl	= 35,37	= 17,69	5,09	4,88	8,14	7,97
	199,97	100,00				

Allem Vermuthen nach musste die verunreinigende Substanz die zugehörige Oxyisophtalsäure sein, deren Entstehen hierbei sehr leicht erklärlich ist durch die Einwirkung der

wässrigen Salzsäure auf die Diazoverbindung. Es gelang mir mittelst der Kalksalze die beiden Säuren zu trennen. Man neutralisirt zunächst das rohe Gemisch in wässriger Lösung mit kohlensaurem Kalk, kocht dann längere Zeit mit überschüssigem Aetzkalk, um die etwa vorhandene Oxyisophtalsäure in ihr unlösliches basisches Kalksalz überzuführen, und filtrirt die Lösung ab. Dieselbe wird durch Einleiten von Kohlensäure und Erhitzen zum Sieden vom gelösten Kalk befreit, vom gefällten kohlensaurem Kalk abfiltrirt und stark eingedampft. Beim Erkalten krystallisirt dann das reine γ-monochlorisophtalsaure Calcium aus der concentrirten Lösung in sehr hübschen warzenförmigen Krystallaggregaten aus. Durch Zersetzen mit Salzsäure erhält man schliesslich die neue Säure als ein äusserst voluminöses Haufwerk mikroskopisch kleiner Nadeln, welche sich in heissem Wasser lösen und daraus in sehr feinen, langen Nadeln abscheiden, welche meist büschelförmig gruppirt sind. Nach dem Trocknen an der Luft stellen sie eine schön glänzende Masse dar; die bei höherer Temperatur getrocknete Substanz ist selbst in heissem Wasser nur sehr schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 278°. Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält nach dem Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure noch $^1/_2$ Molekül Krystallwasser, welches sie bei 120° leicht verliert.

1) 0,4078 Grm. Subst., bei 140° getrocknet, lieferten 0,7109 Grm. CO_2 (= 0,1939 Grm. C) und 0,0981 Grm. H_2O (= 0,0109 Grm. H).

2) 0,2667 Grm. Subst. liefert. 0,1931 Grm. AgCl (= 0,0477 Grm. Cl).

3) 0,2267 „ „ „ 0,1623 „ „ (= 0,0401 „ „).

4) 0,5395 Grm. Subst., unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 125° 0,0252 Grm. H_2O (= 4,67 %).

5) 0,4686 Grm. Subst. verloren 0,0219 Grm. H_2O (= 4,70 %).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COOH)_2\end{cases}$			Gefunden. 1.	2.	3.
C_8	= 95,76	= 47,89 %	47,58	—	—
H_5	= 5	= 2,50	2,70	—	—
Cl	= 35,37	= 17,69	—	17,93	17,73
O_4	= 63,84	= 31,92	—	—	—
	199,97	100,00			

			4.	5.
$^1/_2H_2O$	= 8,98	= 4,30 %	4,67	4,70

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben in Wasser von 15°:

6) 22,3191 Grm. Lösung hinterliessen 0,0067 Grm. Subst. (Wasser = 22,3124 Grm.).

7) 20,3456 Grm. Lösung hinterliessen 0,0057 Grm. Subst. (Wasser = 20,3399 Grm.).

8) 19,1988 Grm. Lösung hinterliessen 0,0055 Grm. Subst. (Wasser = 19,1933 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

0,030 0,028 0,029 (i. M. = 0,029) Thle. Säure

oder 1 Thl. Säure löst sich in 3450 Thln. Wasser von 15°.

Ueber die Reactionen der Säure ist Folgendes zu erwähnen:

Das neutrale Kaliumsalz giebt keine Fällung mit $CaCl_2$, $Sr(NO_3)_2$, $BaCl_2$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $HgCl_2$; dagegen mit

$CdSO_4$ = äusserst voluminösen, weissen Niederschlag, heiss löslich,
Fe_2Cl_6 = dicken, lichtbraunen Niederschlag,
$Pb(C_2H_3O_2)_2$ = dicken, weissen Niederschlag,
$AgNO_3$ = desgleichen, heiss löslich,
$CuSO_4$ = dicken, hellblauen Niederschlag, auch in der Hitze unlöslich,
$Hg_2(NO_3)_2$ = gelatinösen, weissen Niederschlag.

Die Salze der γ-Monochlorisophtalsäure krystallisiren durchweg nicht sehr schön, am besten vielleicht noch das Calcium- und Magnesiumsalz. Beim starken Erhitzen zeigen sie ebenfalls die charakteristische Eigenschaft, unter bedeutender Volumvergrösserung lebhaft zu verglimmen, ganz ähnlich dem Rhodanquecksilber.

γ-Monochlorisophtalsaures Kalium, $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COOK)_2\end{cases}$.

Krystallisirt aus der sehr concentrirten, wässrigen Lösung in baumartig verästelten, farrenkrautwedelähnlichen Büscheln kleiner Nadeln; ganz ähnlich auch aus Alkohol. Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

1) 0,2052 Grm. Subst., aus Alkohol krystallisirt und bei 140° getrocknet, lieferten 0,1273 Grm. K_2SO_4 (= 0,0572 Grm. K).

2) 0,2695 Grm. Substanz lieferten 0,1671 Grm. K_2SO_4 (= 0,0750 Grm. K).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COOK)_2\end{cases}$.			Gefunden.	
			1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2\end{cases}$	= 197,97	= 71,71 %	—	—
K_2	= 78,08	= 28,29	27,90	27,90
	276,05	100,00		

γ-Monochlorisophtalsaures Natrium,

$$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COONa)_2\end{cases}.$$

Dasselbe ist dem Kaliumsalz in seinen äusseren Eigenschaften ganz ähnlich und ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich.

γ-Monochlorisophtalsaures Magnesium,

$$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2Mg\end{cases} + 7\,H_2O.$$

Krystallisirt aus der warmen Lösung bei raschem Erkalten in äusserst feinen, langen Nadeln, welche dicht bündelförmig vereinigt sind. Beim langsamen Verdunsten der concentrirten Lösung unter dem Exsiccator scheidet sich dagegen das Salz in rechtwinkligen, harten Tafeln ab, in welche auch die zuerst erwähnten langen Nadeln bei ruhigem Stehen in der concentrirten Lösung übergehen. Das Salz enthält nach dem Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure 7 Moleküle Krystallwasser.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz:

1) 0,3745 Grm. Substanz verloren bei 150° 0,1368 Grm. H_2O (= 36,52 %).

2) 0,5757 Grm. Subst. verloren 0,2098 Grm. H_2O (= 36,45 %).

b) Bestimmung des Magnesiums in bei 140° getrocknetem Salz als MgO:

3) 0,2377 Grm. Substanz lieferten 0,0414 Grm. MgO (= 0,0249 Grm. Mg).

4) 0,3659 Grm. Substanz lieferten 0,0635 Grm. MgO (= 0,0381 Grm. Mg).

Berechn. für $C_6H_3\left\{\begin{matrix}Cl\\(COO)_2Mg\end{matrix}\right.$			Gefunden.	
			3.	4.
$C_6H_3\left\{\begin{matrix}Cl\\(COO)_2\end{matrix}\right.$	= 197,97	= 89,21 %	—	—
Mg	= 23,94	= 10,79	10,50	10,44
	221,91	100,00		
			1.	2.
$7H_2O$	= 125,72	= 36,17 %	36,52	36,45

γ-Monochlorisophtalsaures Calcium,

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}Cl\\(COO)_2Ca\end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

Scheidet sich erst aus ziemlich concentrirter Lösung ab in kleinen Prismen, welche meist zu hübschen warzenförmigen Aggregaten gruppirt sind. Das Salz enthält nach dem Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure 2 Moleküle Krystallwasser.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 140°:

1) 0,3363 Grm. Subst. verloren 0,0453 Grm. H_2O (= 13,49 %).
2) 0,3514 „ „ „ 0,0474 „ „ (= 13,50 „).

b) Bestimmung des Calciums in bei 140° getrocknetem Salz als $CaSO_4$:

3) 0,2910 Grm. Substanz lieferten 0,1631 Grm. $CaSO_4$ (= 0,0479 Grm. Ca).
4) 0,3040 Grm. Substanz lieferten 0,1709 Grm. $CaSO_4$ (= 0,0503 Grm. Ca).

Berechn. für $C_6H_3\left\{\begin{matrix}Cl\\(COO)_2Ca\end{matrix}\right.$			Gefunden.	
			3.	4.
$C_6H_3\left\{\begin{matrix}Cl\\(COO)_2\end{matrix}\right.$	= 197,97	= 83,22 %	—	—
Ca	= 39,90	= 16,78	16,47	16,58
	237,87	100,00		
			1.	2.
$2H_2O$	= 35,92	= 13,12 %	13,49	13,50

c) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 15°:

5) 17,9641 Grm. Lösung hinterliessen 0,6105 Grm. Subst. (Wasser = 17,3536 Grm.).
6) 18,1460 Grm. Lösung hinterliessen 0,6229 Grm. Subst. (Wasser = 17,5231 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:
3,52 3,56 (i. M. = 3,54) Thle. Salz
oder 1 Thl. Salz löst sich in 28,2 Thln. Wasser von 15°.

γ-Monochlorisophtalsaures Strontium,

$$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2Sr\end{cases} + H_2O.$$

Krystallisirt in haarfeinen, langen Nadeln, welche meist ein dichtes Haufwerk verfilzter Büschel darstellen. Das Salz enthält nach dem Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure 1 Molekül Krystallwasser.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 140°:
1) 0,2308 Grm. Subst. verloren 0,0129 Grm. H_2O (= 5,60 %).
2) 0,3008 „ „ „ 0,0171 „ „ (= 5,70 „).

b) Bestimmung des Strontiums in bei 140° getrockn. Salz als $SrCO_3$:
3) 0,2179 Grm. Substanz lieferten 0,1107 Grm. $SrCO_3$ (= 0,0656 Grm. Sr).
4) 0,2837 Grm. Substanz lieferten 0,1448 Grm. $SrCO_3$ (= 0,0859 Grm. Sr).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2Sr\end{cases}$.			Gefunden.	
			3.	4.
$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2\end{cases}$	= 197,97	= 69,42 %	—	—
Sr	= 87,20	= 30,58	30,10	30,30
	285,17	100,00		
			1.	2.
H_2O	= 17,96	= 5,92 %	5,60	5,70

c) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser von 15°:
5) 16,4708 Grm. Lösung hinterliessen 0,1514 Grm. Subst. (Wasser = 16,3194 Grm.).
6) 17,2300 Grm. Lösung hinterliessen 0,1587 Grm. Subst. (Wasser = 17,0713 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:
0,928 0,930 (i. M. = 0,929) Thle. Salz
oder 1 Thl. Salz löst sich in 108 Thln. Wasser von 15°.

γ-Monochlorisophtalsaures Barium,

$$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2Ba\end{cases} + 2H_2O.$$

Ist dem Strontiumsalz im äusseren ganz ähnlich; feine, weisse Nadeln, welche meist zu büschelförmigen und warzigen

Aggregaten vereinigt sind. Das Salz enthält nach dem Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure 2 Moleküle Krystallwasser.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 130°:

1) 0,4537 Grm. Subst. verloren 0,0432 Grm. H_2O (= 9,53 %).
2) 0,5083 „ „ „ 0,0473 „ „ (= 9,32 „).
3) 0,5730 „ „ „ 0,0531 „ „ (= 9,28 „).

b) Bestimmung des Bariums in bei 130° getrockn. Salz als $BaCO_3$:

4) 0,4109 Grm. Substanz lieferten 0,2409 Grm. $BaCO_3$ (= 0,1676 Grm. Ba).
5) 0,5263 Grm. Substanz lieferten 0,3076 Grm. $BaCO_3$ (= 0,2139 Grm. Ba).

Berechn. für $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}Cl\\(COO)_2Ba\end{array}\right.$			Gefunden.		
			4.	5.	
$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}Cl\\(COO)_2\end{array}\right.$	= 197,97	= 59,14 %	—	—	
Ba	= 136,80	= 40,86	40,78	40,66	
	334,77	100,00			
			1.	2.	3.
$2H_2O$	= 35,92	= 9,69 %	9,53	9,32	9,28

c) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser von 15°:

6) 17,5356 Grm. Lösung hinterliessen 0,2439 Grm. Subst. (Wasser = 17,2917 Grm.).
7) 15,4806 Grm. Lösung hinterliessen 0,2155 Grm. Subst. (Wasser = 15,2651 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

1,41 1,41 Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 71 Thln. Wasser von 15°.

γ-Monochlorisophtalsaures Cadmium,

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}Cl\\(COO)_2Cd\end{array}\right.$$

Lässt sich sowohl darstellen durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit schwefelsaurem Cadmium, als auch durch Eintragen von kohlensaurem Cadmium in eine sehr verdünnte, heisse Lösung der Säure. Das Salz scheidet sich beim Erkalten der heissen, wässrigen Lösung in sehr kleinen Nadeln ab, welche zu hübschen, kugligen Aggregaten vereinigt sind.

a) Bestimmung des Cadmiums in bei 150° getrockn. Salz als $CdSO_4$:
1) 0,1381 Grm. Substanz lieferten 0,0914 Grm. $CdSO_4$ (= 0,0492 Grm. Cd).
2) 0,2162 Grm. Substanz lieferten 0,1437 Grm. $CdSO_4$ (= 0,0773 Grm. Cd).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2Cd\end{cases}$			Gefunden. 1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2\end{cases}$	= 197,97	= 63,95 %	—	—
Cd	= 111,60	= 36,05	35,70	35,77
	309,57	100,00		

b) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser von 15°:
3) 19,9961 Grm. Lösung hinterliessen 0,0606 Grm. Subst. (Wasser = 19,9355 Grm.).
4) 20,4935 Grm. Lösung hinterliessen 0,0619 Grm. Subst. (Wasser = 20,4316 Grm.).
5) 19,1496 Grm. Lösung hinterliessen 0,0579 Grm. Subst. (Wasser = 19,0917 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

0,304 0,303 0,303 (i. M. = 0,303) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 330 Thln. Wasser von 15°.

γ-Monochlorisophtalsaures Kupfer.

Dargestellt durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit Kupfervitriollösung in der Hitze. Krystallinischer, blauer Niederschlag, in Wasser ganz unlöslich; beim Erhitzen färbt er sich grün. Der Zusammensetzung nach scheint das Salz ein saures zu sein, wenigstens erhielt ich für Kupfer geringere Werthe, als sich für das neutrale Salz berechnen.

Bestimmung des Kupfers in bei 130° getrocknetem Salz als CuO:
1) 0,1285 Grm. Substanz lieferten 0,0308 Grm. CuO (= 0,0246 Grm. Cu).
2) 0,1066 Grm. Substanz lieferten 0,0266 Grm. CuO (= 0,0213 Grm. Cu).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2Cu\end{cases}$			Gefunden. 1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2\end{cases}$	= 197,97	= 75,77 %	—	—
Cu	= 63,30	= 24,23	19,15	20,00
	261,27	100,00		

γ-Monochlorisophtalsaures Silber,

$$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COOAg)_2\end{cases}.$$

Fällt beim Versetzen der neutralen Kaliumsalzlösung mit salpetersaurem Silber in der Kälte als gelatinöser Niederschlag aus, welcher allmählich eine flockige, schliesslich eine deutlich krystallinische Beschaffenheit annimmt. In heissem Wasser löst sich das Salz auf und krystallisirt daraus in sehr kleinen Nadeln, welche meist büschelförmig gruppirt sind. Das unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei; es verloren davon beim Erhitzen auf 130°

0,3221 Grm. = 0,0042 Grm.
0,3068 „ = 0,0052 „

Bestimmung des Silbers in bei 130° getrocknetem Salz als Ag:
1) 0,3179 Grm. Subst. lieferten 0,1663 Grm. Ag (= 52,32 %).
2) 0,3016 „ „ „ 0,1574 „ „ (= 52,20 „).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COOAg)_2\end{cases}$			Gefunden. 1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2\end{cases}$	= 197,97	= 47,90 %	—	—
Ag_2	= 215,32	= 52,10	52,32	52,20
	413,29	100,00		

γ-Monochlorisophtalsäure-Aethyläther,

$$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}.$$

Wurde in der gewöhnlichen Weise dargestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Chlorisophtalsäure unter schliesslichem Erhitzen. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich die Verbindung als ölige Masse ab, welche allmählich bei längerem Stehen, schneller bei Erniedrigung der Temperatur fest wird. Dieselbe wurde zunächst mit verdünnter Sodalösung, hierauf mit Wasser, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Aether bildet so kurze Prismen, welche jedoch nur undeutlich ausgebildet sind, da die Lösung gewöhnlich

längere Zeit flüssig bleibt und dann meist zu einer festen, harten Masse erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 45°.

Bestimmung des Chlors in bei 100° getrockneter Subst. als AgCl: 0,5161 Grm. Subst. lieferten 0,2807 Grm. AgCl (= 0,0694 Grm. Cl).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}$.			Gefunden.
$C_6H_3(COOC_2H_5)_2$	= 220,48	= 86,17%	—
Cl	= 35,37	= 13,83	13,46
	255,85	100,00	

γ-Monooxyisophtalsäure, $C_6H_3\begin{cases}OH\\(COOH)_2\end{cases}$.

Die von mir durch Zersetzen der oben erwähnten Diazoverbindung mit viel heissem Wasser dargestellte Oxyisophtalsäure erweist sich als identisch mit der von K. Heine[1]) und H. Lönnies[2]) beschriebenen γ-Oxyisophtalsäure. Die Verbindung, welche ich in dieser Weise erhielt, zeigt alle die von ihren ersten Entdeckern angeführten Eigenschaften, so dass ich ihren Angaben nichts Bemerkenswerthes hinzuzufügen habe. Den Schmelzpunkt der Säure fand ich ebenfalls bei 285°, den Schmelzpunkt des Aethyläthers bei 103°, denjenigen des Methyläthers bei 160°.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben:

a) in Wasser von 5°:

1) 17,7294 Grm. Lösung hinterliessen 0,0048 Grm. Subst. (Wasser = 17,7246 Grm.).

2) 17,8924 Grm. Lösung hinterliessen 0,0049 Grm. Subst. (Wasser = 17,8875 Grm.).

3) 16,3549 Grm. Lösung hinterliessen 0,0046 Grm. Subst. (Wasser = 16,3503 Grm.).

b) in Wasser von 15°:

4) 17,0812 Grm. Lösung hinterliessen 0,0099 Grm. Subst. (Wasser = 17,0713 Grm.).

5) 15,9336 Grm. Lösung hinterliessen 0,0090 Grm. Subst. (Wasser = 15,9246 Grm.).

6) 15,9985 Grm. Lösung hinterliessen 0,0094 Grm. Subst. (Wasser = 15,9891 Grm.).

---

[1]) K. Heine, a. a. O.

[2]) H. Lönnies, a. a. O.

c) in Wasser von 99°:

7) 15,8485 Grm. Lösung hinterliessen 2,4945 Grm. Subst. (Wasser = 13,3540 Grm.).

8) 17,6197 Grm. Lösung hinterliessen 2,7387 Grm. Subst. (Wasser = 14,8810 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser

von 5°	0,028	0,028	0,028
„ 15°	0,058	0,057	0,059 (i. M. = 0,058)
„ 99°	18,68	18,40	(i. M. = 18,54) Thle. Säure

oder 1 Thl. Säure löst sich in

3580 Thln. Wasser von 5° (H. Lönnies[1]) fand 3280),
1720 „ „ „ 15°,
5,40 „ „ „ 99°.

Eine Verbrennung ergab die folgenden Werthe:

0,3047 Grm. Substanz, bei 110° getrocknet, lieferten 0,5886 Grm. CO_2 (= 0,1605 Grm. C) und 0,0987 Grm. H_2O (= 0,0110 Grm. H).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}OH\\(COOH)_2\end{cases}$					Gefunden.
C_8	=	95,76	=	52,74 %	52,69
H_6	=	6	=	3,31	3,62
O_5	=	79,80	=	43,95	—
		181,56		100,00	

Die Reactionen meiner Oxyisophtalsäure sind ebenfalls übereinstimmend mit den früheren Angaben. Sie stellt farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln dar und giebt mit Fe_2Cl_6 eine sehr schwache gelbliche Färbung. Das neutrale Kaliumsalz wird durch $CaCl_2$ und $MgSO_4$ nicht gefällt; nach dem Versetzen mit $BaCl_2$ entsteht erst beim Erkalten der heissen Lösung eine Abscheidung von auf beiden Seiten zugespitzten (spindelförmigen) Krystallnadeln, dagegen entsteht sofort ein Niederschlag durch Fe_2Cl_6, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $AgNO_3$, $CuSO_4$.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Die durch Behandeln von Isophtalsäure mit rauchender Salpetersäure vorwiegend entstehende Mononitroisophtalsäure

[1]) H. Lönnies, a. a. O.

gehört der sogenannten γ-Reihe an, wie durch ihre Ueberführung in die zugehörige Oxysäure nachgewiesen ist.

Diese γ-Mononitroisophtalsäure (vom Schmelzpunkt 249°) krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. Wasser, löst sich in 685 Thln. Wasser von 15° und in 1,23 Thln. Wasser von 99°. Ihr Methyläther schmilzt bei 121,5° (der Aethyläther bei 83,5°).

Die γ-Monoamidoisophtalsäure krystallisirt mit 2 Mol. Wasser; ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothbraun gefärbt. Sie löst sich in 962 Thln. Wasser von 15° und in 108,2 Thln. Wasser von 99°; ihr Aethyläther schmilzt bei 118°, der Methyläther bei 176°.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure in der Kälte geht die Amidosäure in eine wohl charakterisirte Diazoverbindung über, welche durch Zersetzen mit Wasser die γ-Oxyisophtalsäure liefert.

γ-Monochlorisophtalsäure bildet sich durch Behandeln dieser Diazoverbindung mit rauchender Salzsäure. Sie krystallisirt mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, löst sich in 3450 Thln. Wasser von 15° und schmilzt bei 278°, der Aethyläther bei 45°.

Die Oxyisophtalsäure, welche durch Zersetzen der salzsauren Diazoisophtalsäure mit viel heissem Wasser erhalten wird, ist identisch mit der γ-Oxyisophtalsäure von K. Heine und H. Lönnies (Schmelzpunkt 285°, Schmelzpunkt des Aethyläthers 103°, des Methyläthers 160°; ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine sehr schwache, gelbliche Färbung). Die Säure löst sich in 1720 Thln. Wasser von 15° und in 5,4 Thln. Wasser von 99°.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, März 1882.

Ueber die Lösungen, welche Salicylsäure mit Wasser bildet;

von

Wladimir Alexeew.

Seit acht Jahren bin ich mit einer Arbeit über die Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten beschäftigt. Für mehrere Flüssigkeitspaare ist von mir die gegenseitige Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden. Alle Flüssigkeiten, welche in merkbarem Grade sich gegenseitig lösen [bei einer nicht zu hohen Temperatur (weit von der sogen. kritischen Temperatur)] mischen sich mit einander in allen Verhältnissen. Nur Aether, sowie Brom und Wasser machen eine Ausnahme. Die Ursache davon liegt offenbar darin, dass dieselben leicht in den Gaszustand übergehen.

Diese Versuche habe ich auch auf einige starre Körper ausgedehnt: unter anderen wurde die Salicylsäure untersucht. Es ist sehr überraschend, zu sehen, dass dieser verhältnissmässig schwer lösliche Körper mit Wasser wenig über 100° in einem geschlossenen Rohre erhitzt, davon in allen Verhältnissen gelöst wird. Später habe ich beobachtet, dass mehrere von den die Lösung enthaltenden Röhren beim Erkalten Krystalle abscheiden, die anderen aber Oeltropfen absetzen.

Die auf S. 519 stehende Tabelle enthält die wichtigsten, darauf bezüglichen Beobachtungen.

Folgende Bemerkungen dienen zur Erläuterung der Versuche: Die Röhren muss man sehr langsam erkalten lassen; bei rascher Abkühlung erstarrt das Gemisch gewöhnlich zu einem Krystallbrei. Nun sehen wir aus nebenstehender Tabelle, dass bei einem zwischen 61,2 und 4,57 pCt. liegenden Gehalt an Salicylsäure die Mischungen beim Erkalten flüssige Säure abscheiden. Richtiger muss man sagen, dass diese Lösungen beim Erkalten zerfallen in eine Lösung von Salicylsäure in Wasser, welche die obere Schicht bildet, und

Procentgehalt des Gemisches an Salicylsäure.	Temperatur, bei welcher die erste merkbare Trübung eintritt.	Bemerkungen.
73,01 %	—	Erstarrt plötzlich bei 68°.
66,71	—	„ „ „ 67°.
61,20	76°	Bei diesen Temperaturen scheidet sich eine Flüssigkeit aus.
60,00	79	
52,00	88	
48,80	88,2	
42,90	90,5	
38,65		
21,78		
21,20		
14,07	87	
13,78	87	
10,80	85,5	
8,66	83,5	
5,90	73	
4,57	68	
2,96	49	Krystalle von Salicylsäure scheiden sich aus.

in eine Lösung von Wasser in flüssiger Salicylsäure, welche die untere stark lichtbrechende Schicht bildet.

Die Figur auf Tafel II stellt eine Curve dar, welche so construirt ist, dass der Procentgehalt an Salicylsäure auf der Ordinate, die Temperaturen auf der Abscisse eingetragen sind. Um die Zusammensetzung der beiden Schichten, in welche eine Mischung bei einer gegebenen Temperatur sich getheilt hat, zu erfahren, wird in einem, einer bestimmten Temperatur entsprechenden Punkte eine Ordinate errichtete. Die Durchschnittspunkte dieser Ordinate mit der Curve zeigen uns dann die Zusammensetzung von beiden Schichten, und zwar der obere Durchschnittspunkt die Zusammensetzung der Lösung des Wassers in Salicylsäure, der untere Durchschnittspunkt aber die Zusammensetzung der Lösung von Salicylsäure in Wasser. Directe (jedoch nur annähernde) Versuche haben diesen Satz bestätigt.

Ich habe auch nach dem Verfahren von V. Meyer die Zusammensetzung der Lösungen von Salicylsäure in Wasser bei einigen Temperaturen bestimmt.

Procentgehalt an Salicylsäure.	Sättigungs-Temperatur.
0,16	12,5°
1,27	66,0
2,44	81,0
8,67	100,0

Vergleicht man diese Zahlen mit denen der ersten Tabelle, so ist ersichtlich, dass bei den Temperaturen zwischen 63° und 90,5° Salicylsäure und Wasser drei Arten von Lösungen bilden:

1) Lösung von Wasser in Salicylsäure;
2) Lösung von Salicylsäure in Wasser, welche beim Erkalten flüssige Säure abscheidet, und
3) Lösung von Salicylsäure in Wasser, welche beim Erkalten Krystalle von Salicylsäure absetzt.

Die beiden letzteren Lösungen sind isomere. In der That scheiden sie bei ein und derselben Zusammensetzung in einem Falle flüssige Säure und in einem anderen Falle aber feste Säure ab. Die Sättigungstemperaturen sind ebenfalls verschieden.

Eine Lösung mit 5,9 pCt. Salicylsäure z. B. scheidet in einem Falle flüssige Säure bei 73° und die starre Säure bei 91,5° ab. Alle Lösungen, welche bei einer unter 100° liegenden Temperatur bereitet sind, enthalten die feste Säure und diejenigen, welche einige Grade über 100° hergestellt sind, enthalten die flüssige Säure.

Jetzt beschäftigt mich die thermochemische Untersuchung dieser isomeren Lösungen. Durch diese Mittheilung soll nur die Unrichtigkeit der Meinung dargethan werden, dass in Lösungen alle Körper sich in flüssigem Zustande befinden, und dass der Aggregatzustand auf die Löslichkeit keinen Einfluss habe.

Würde und Würdigung. Antwort auf den Angriff des Herrn E. Drechsel;

von

J. L. W. Thudichum.

Meine „Bemerkungen" etc.[1]) zu der Abhandlung des Herrn Parcus, welche mir durch Angriffe abgenöthigt waren, die ich durch Darstellung des Sachverhalts genügend beleuchtet glaubte, haben Herrn E. Drechsel veranlasst, sich als den intellectuellen Urheber des Inhalts der Arbeit des Herrn Parcus zu manifestiren, und zwar in einem Beitrag, welcher „Zur richtigen Würdigung" der Bemerkungen betitelt ist[2]). Ich habe nun vergebens gesucht, in diesem Artikel etwas auf meine Bemerkungen Bezügliches zu finden. Dieselben bleiben daher in ihrem ganzen Umfange unberührt und unbeantwortet. Dagegen hat Hr. Drechsel einen Angriff auf einige Formeln von Mischungen von Cerebrinsubstanzen gemacht, welche ich im Jahre 1874, ausdrücklich als Hypothesen gekennzeichnet, zum Versuch der Erklärung einiger empirischen Befunde benutzt hatte. An diesen Befunden nun kann keine Krittelei etwas ändern, denn sie sind durch Analyse und Wägung festgestellt. Aber dass meine Hypothesen falsch waren, folgt für jeden Leser meiner neuen Untersuchungen über das Phrenosin[3]) schon aus diesen selbst, ganz abgesehen davon, dass ich auch die Müller'sche Formel für Cerebrin und ihre beiden vermuthlich zulässigen Modificationen (nämlich Verdoppelung der Formel, oder Vergrösserung des Sauerstoffgehalts), deren eine bei jenen Hypothesen benutzt wurde, zu verlassen genöthigt worden war. Es ist daher der Nachweis dieser Irrthümer gar keine nothwendige Entdeckung, und überhaupt keine Entdeckung des Herrn Drechsel. Ich selbst habe diese Irrthümer gefunden und verbessert, lange ehe Hr. Drechsel das Gehirn

---

[1]) Dies. Journ. [2] **25**, 29.
[2]) Das. [2] **25**, 190.
[3]) Das. [2] **25**, 19.

zum Gegenstand seiner Untersuchung machte. Wenn daher die kritische Schärfe des Hrn. Drechsel aus philosophischem Drang nach der Wahrheit hervorgegangen wäre, so hätte sie sich an meinen Angaben über das Phrenosin, wie sie in diesem Journal enthalten sind, manifestiren müssen. Das Resultat seiner Arbeit lehrt, dass Herrn Drechsel dieser Gegenstand der Gehirnchemie sowohl, als ihre Literaturgeschichte zum Theil ganz neu, zum Theil unbekannt sind.

Herr Drechsel versucht nun seine sogenannte Würdigung mit Hülfe von Sarkasmen zu verstärken, ohne zu bedenken, dass diese Sarkasmen ihn selbst, respective seinen Schüler, mit unerbittlich logischer Schärfe treffen. Meine früheren, aus verschiedenen Präparaten abgeleiteten Formeln für das Phrenosin unterscheiden sich von einander nur durch $+ - CH_2$, oder $+ - H_2$, und an diesen Unterschieden nimmt Herr Drechsel seine Gelegenheit wahr. Allein von den Formeln, welche Hr. Drechsel seinen Schüler aus einem und demselben Präparat ableiten lässt, unterscheidet sich die erste von der zweiten durch $- C_6 H_{14} O$, die zweite von der dritten durch $- C_4 H_6 O$, oder die erste von der dritten durch $- C_{10} H_{20} O_2$. Denn Herr Parcus giebt (a. a. O. S. 325) folgende Formeln für sein Cerebrin.

1) $C_{70} H_{140} N_2 O_{18}$
2) $C_{76} H_{154} N_2 O_{14}$
3) $C_{80} H_{160} N_2 O_{15}$

die sich, wie er sagt, alle aus dem Mittel seiner Analysen herleiten lassen. Von diesen drei verschiedenen Formeln hat nun nicht etwa, wie sich Herr Drechsel äussert, „jede ihre besondere Kraft und Tugend", sondern keine derselben besitzt diese Eigenschaften, indem einfach alle drei falsch sind.

Die Formel des Herrn Parcus für das Homocerebrin hat ebenfalls drei denen des Cerebrins parallel laufende Varianten, die ebenfalls alle falsch sind, nämlich

1) $C_{70} H_{138} N_2 O_{13}$
2) $C_{76} H_{152} N_2 O_{13}$
3) $C_{80} H_{158} N_2 O_{14}$

Dieselben führen ihn aber zur Erkenntniss, welche ohne Zweifel richtig ist, die ich schon vor Jahren gewonnen, ausgesprochen, und zur Grundlage meiner späteren Untersuchungen gemacht habe, nämlich „dass ohne genauere Kenntniss der Spaltungsproducte die atomistische Zusammensetzung“ nicht angegeben werden kann (a. a. O. S. 326). Aber nichts destoweniger giebt Herr Parcus (a. a. O. S. 327) von mühsamen Formeln gestützte „Vermuthungen“, dass „man es mit homologen Körpern zu thun habe.“ Ich führe dies nicht etwa an, um die Kritik gegen Herrn Parcus weiter zu führen, sondern nur um den Lesern des Journals das Verfahren des Herrn Drechsel klar zu machen; für meine abgelegten Phrenosin-Formeln und Hypothesen hat er nur Sarkasmen, für seine eigenen Geisteskinder aber, die, mit grotesken Varianten angethan, in den Schlaglichtern vermutheter Homologieen einhergehen, hat er nur naive Bewunderung. Und dabei steigt seine Einbildung von der Reinheit der im physiologischen Institut zu Leipzig dargestellten Präparate auf eine solche Höhe (S. 192), dass sie für das Kriterium der Analyse schon lange rein sind, und dennoch aus derselben durch Umkrystallisiren noch lange Verunreinigungen ausgezogen werden.

Nicht genug! S. 192 sagt Herr Drechsel, ich (Thudichum) behaupte mit grosser Bestimmtheit, reine Substanzen (nämlich Cerebrinkörper) dargestellt zu haben. Diese Angaben des Herrn Drechsel ist dem Sachverhalt, und meinen wiederholten ausdrücklichen Reservationen so zuwider, dass ich gezwungen bin, sie als unwahr zu bezeichnen. Ich weiss nur zu gut, wie schwer es ist, reine Educte aus dem Gehirn darzustellen. In meiner Abhandlung über das Phrenosin[1]) sage ich ausdrücklich, dass mein Präparat, an dem ich die Spaltungsproducte studirte, „bis auf weniger als ein Procent Beimischung rein“ gewesen sei. Von dieser Verunreinigung kenne ich sowohl die Art als den Betrag. An vielen Stellen meiner Untersuchungen habe ich die Frage

[1]) Dies. Journ. l. c. S. 21.

der Reinheit meiner Educte discutirt, und zwar systematisch auf S. 203 meiner Untersuchungen von 1874. Ich habe die unzweifelhafte Individualität aller meiner Educte erkannt, und Keiner, der selbst Untersuchungen anstellt, wird dieselbe bezweifeln können. Ich habe aber ihre Reinheit bezweifelt, und zwar in Worten ganz besonders die Reinheit meiner ersten Phrenosinpräparate. Diese Erkenntniss hat mich bescheiden gemacht, und sie allein hat mich zur Entdeckung der wirklichen Zusammensetzung und Constitution des Phrenosins und damit zur Erkenntniss der Constitution der Cerebrinsubstanzen überhaupt geführt.

Die oben angeführten unrichtigen Angaben des Herrn Drechsel beweisen nun „zur Evidenz", dass ihm meine Untersuchungen auch jetzt, wo er wenigstens einen Theil in Händen zu haben angiebt, unbekannt sind. Seine jüngste Kritik besitzt daher keinen grösseren Werth als seine frühere, welche er durch die Feder des Herrn Parcus fliessen liess. Am Schlusse seines Angriffs holte er sich auch einen Gewährsmann herbei, dessen Autorität und Sachkenntniss aber wohl erst bewiesen werden müsste. Ich werde aber Herrn Drechsel auf dieses literarische Gebiet nicht folgen.

Zum Schluss muss ich Herrn Drechsel ersuchen, sich sowohl mit der Literatur als dem Sachbestand chemischer Untersuchungen über das Gehirn bekannt zu machen, ehe er Praktikanten auffordert oder ihnen dazu behülflich ist, „erneute Untersuchungen des Gegenstandes" anzustellen. Es würde dies nicht nur zum Vortheile der Lernbegierigen ausschlagen, sondern wahrscheinlich in Herrn Drechsel selbst eine minder leidenschaftliche Auffassung seiner Forscherpflichten anbahnen und ihn davor beschützen, seine Vorgänger herabzusetzen, anstatt zu würdigen.

London, im Mai 1882.

Herr Professor Drechsel erklärt, dass er es nicht für nöthig halte, den Gegenstand weiter zu erörtern und deshalb auf eine Erwiederung verzichte, womit die Sache für das Journal als erledigt angesehen wird. D. Red.

Ueber zwei Anhydride der Paraoxybenzoësäure;

(vorläufige Mittheilung)

von

A. Klepl.

Paraoxybenzoësäure zersetzt sich beim Destilliren nur etwa zur Hälfte in Phenol und Kohlensäure. Im Uebrigen entstehen Anhydride und Wasser, sowie ein wenig einer Substanz von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_3$, deren Bildung inmitten der beiden Hauptprocesse verläuft, indem Kohlensäure und Wasser gleichzeitig aus 2 Mol. Paraoxybenzoësäure abgespalten werden. Vermeidet man Ueberhitzung und unterbricht die Destillation, sobald der Rückstand fest geworden, so hinterbleibt ein Gemenge zweier Anhydride der Paraoxybenzoësäure, welche durch Auskochen mit absolutem Alkohol von einander zu trennen sind. Das darin unlösliche ist ganz vorwiegend gebildet worden. Sein Gewicht beträgt etwa ein Drittel von dem der destillirten Säure. Es ist ein weisses amorphes Pulver, welches sich erst bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, unter Verkohlung zersetzt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sich nicht löst. Die Analysen stimmen auf die Zusammensetzung $C_7H_4O_2$. Seine Eigenschaften deuten jedoch auf ein höheres Moleculargewicht hin. In concentrirter (nicht rauchender) Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen im Wasserbade unter Bildung derselben Paraoxybenzoësulfonsäure, welche aus Paraoxybenzoësäure selbst leicht auf dieselbe Weise entsteht. Durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Kalilauge wird das Anhydrid in Paraoxybenzoësäure zurückverwandelt. Erhitzt man dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohre, so zersetzt es sich in Kohlensäure und Phenol.

Das im kochenden Alkohol lösliche Anhydrid scheidet sich beim Abkühlen als ebenfalls weisses, kaum mikrokrystallinisches Pulver vom ungefähren Schmelzpunkt 275° ab. Dasselbe wird viel leichter als das vorhergehende, schon

durch Erwärmen mit verdünnten Alkalien in Paraoxybenzoësäure zurückverwandelt. Dem entsprechend bildet sich Paraoxybenzoësäureäther, wenn man es zu ätherificiren versucht. Die Analysen führen zu der Formel $C_{21}H_{14}O_7$, wonach dieses Anhydrid entstanden ist durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser aus 3 Mol. Paraoxybenzoësäure. Dasselbe löst sich in Essigsäureanhydrid beim Erwärmen unter Bildung einer Acetylverbindung, welche sich beim Erkalten in kleinen Nadeln absetzt. Dieselben schmelzen bei 230° und haben die Zusammensetzung $C_{21}H_{13}O_7 . C_2H_3O$.

Ich beabsichtige, diese Anhydride näher zu untersuchen, mit den ähnlichen durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure resp. deren Alkalisalze entstandenen Produkten zu vergleichen und schliesslich auch die Produkte der Einwirkung von Phosphoroxychlorid, sowie von Acetylchlorid auf Paraoxybenzoësäure zu studiren.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Notiz über eine Auflösung von entwässertem Kupfervitriol in Methylalkohol;

von

Demselben.

Chemisch reiner, mittelst Potasche von Wasser befreiter Methylalkohol wurde einige Zeit mit entwässertem Kupfervitriol geschüttelt und stehen gelassen. Er nahm allmählich eine blaugrüne Färbung an, welche von aufgelöstem schwefelsauren Kupfer herrührte, während das ungelöste Salz weiss blieb. Fügt man zu einer so bereiteten Lösung etwa $^1/_{10}$ Vol. Wasser, dann noch eine geringe Menge entwässerten Kupfervitriol und schüttelt, so wird ausser Wasser auch das aufgelöste schwefelsaure Kupfer mit niedergeschlagen und der wieder farblos gewordene Alkohol enthält kaum

eine Spur Kupfer. Dem entsprechend giebt wasserhaltiger Methylalkohol an entwässerten Kupfervitriol Wasser ab, ohne von dem Salze etwas aufzunehmen.

Absoluter Methylalkohol vermag demnach wohl den amorphen, wasserfreien, nicht aber den durch Wasseraufnahme krystallinisch gewordenen Kupfervitriol zu lösen, während Aethylalkohol diese Eigenschaft nicht besitzt.

Wenn sich Methylalkohol beim Schütteln mit entwässertem Kupfervitriol blaugrün färbt, so enthält er nur wenig oder gar kein Wasser mehr.

Ueber die Isomerie von schwefligsaurem Kupferoxydul;

von

Etard.[1])

Durch Einleiten von schwefliger Säure in die zum Sieden erhitzte Lösung von Grünspan in Essigsäure wird die zuerst grüne Flüssigkeit tief blau; bald scheidet sich ein schwerer, aus weissen, perlglänzenden Blättchen bestehender Niederschlag ab. Man giesst schnell die noch heisse Lösung davon ab, filtrirt denselben, und wäscht ihn mit Wasser, Alkohol und dann mit Aether. Die Krystalle sind hexagonale Tafeln und haben die Zusammensetzung: $SO_3Cu_2 + H_2O$, also die von wasserhaltigem schwefligsaurem Kupferoxydul.

Eine zweite Verbindung von der gleichen Zusammensetzung bildet sich leicht durch Digeriren des schwefligsauren Kupferoxydul-Natrons ($SO_3Cu_2 . SO_3Na_2 + 2H_2O$) mit wässriger schwefliger Säure. Das weisse Salz geht in ziegelrothe Prismen über gemäss der Gleichung:

---

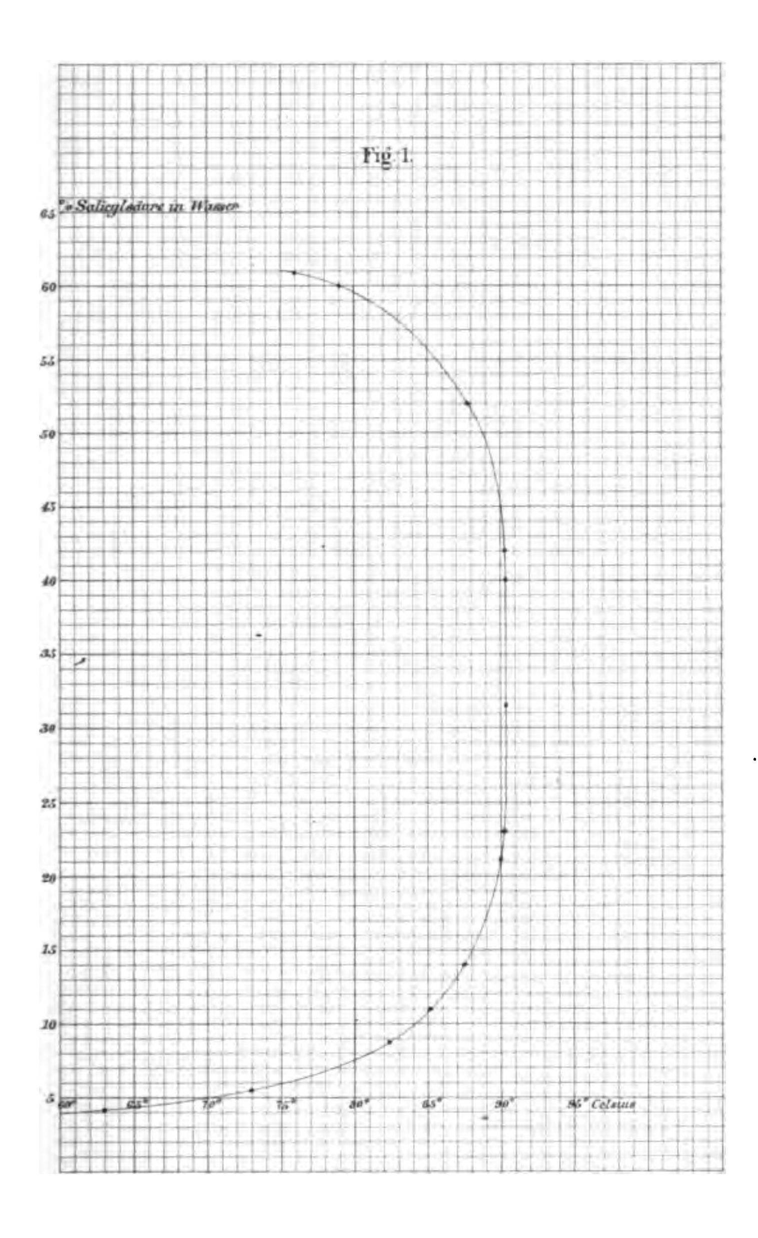
[1]) Auszug aus Compt. rend. **95**, 37.

$$[SO_3Cu_2 . SO_3Na_2 + 2H_2O] + SO_2 = (SO_3Cu_2 + H_2O) + SO_3 \genfrac{}{}{0pt}{}{Na}{H} .$$

Die beiden, physikalisch so verschiedenen Salze sind isomer; nach Etard ist das weisse das normale Salz, welches dem (ebenfalls weissen) Kupferchlorür entspricht. Die rothe Verbindung („isoschwefligsaures Kupferoxydul") betrachtet derselbe als mit der weissen polymer. Das erstere Salz geht durch Erhitzen mit wässriger schwefliger Säure (im geschlossenen Rohre) in das rothe über. — Eine bestimmte Erklärung der Isomerie beider Körper hat Etard nicht gegeben. Der Fall ist jedenfalls bemerkenswerth, da bei anorganischen Salzen bislang nur sehr selten solche Isomerien beobachtet worden sind.

Berichtigung.

S. 463 Zeile 8 von oben ist zu lesen: „den Kanten parallel" statt „durch mehrfache Uebereinanderlagerung der Kanten parallel."


Fig. 1.
Salicylsäure in Wasser
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
60°
65°
70°
75°
80°
85°
90°
95° Celsius

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND VIERUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1882.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

BAND 26.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG, 1882.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des sechsundzwanzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes, zweites und drittes Heft.

(12. August 1882.)

Viertes und fünftes Heft.

(30. September 1882.)

Sechstes und siebentes Heft.

(23. October 1882.)

Achtes Heft.

(11. November 1882.)

Neuntes Heft.

(12. December 1882.)

Zehntes und elftes Heft.

(27. December 1882.)

Untersuchungen über die physiologische Oxydation;

von

M. Nencki und **N. Sieber.**

In Fortsetzung unserer Arbeit „Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers und der Harnsäure durch Alkalien bei der Bruttemperatur“[1]) haben wir eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um zu ermitteln, ob und welchen Antheil der atmosphärische Sauerstoff an der Zersetzung verschiedener organischer Substanzen hat, wenn sie in alkalischer Lösung bei der Bruttemperatur digerirt werden. Da diese Untersuchungen zunächst ihrer physiologischen Bedeutung wegen unternommen wurden, so haben wir hauptsächlich das Verhalten solcher Substanzen gegen Alkalien und Sauerstoff untersucht, welche entweder Bestandtheile der Nahrungsstoffe oder des Thierkörpers selbst sind. In Verfolgung der mit Traubenzucker erhaltenen Resultate, haben wir dann auch einige Beobachtungen mitzutheilen, welche für das Verständniss der Aetiologie des Diabetes mellitus von Bedeutung sind. Wir wollen mit der Beschreibung der von uns beobachteten Thatsachen beginnen.

I.

In der oben citirten Arbeit haben wir gezeigt, dass, wenn Traubenzucker mit dem zehnfachen Gewichte an Wasser und dem doppelten an Alkalihydrat 24 Stunden bei der Bruttemperetur digerirt wird, er bis auf geringe Spuren sich zer-

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 498.

setzt, wobei etwa zur Hälfte Gährungsmilchsäure entsteht, neben Producten, deren genaue Charakterisirung uns nicht gelang. Wir haben diese Versuche wieder aufgenommen und zunächst festgestellt, dass auch bei vollkommenem Ausschluss von Sauerstoff die Bildung der Milchsäure aus Dextrose durch Alkali geschieht. Es wurden einerseits Kali-, andererseits Zuckerlösung [1]) ausgekocht und im Wasserstoffstrome erkalten gelassen. Die Zuckerlösung befand sich in einem grösseren, mit doppelt durchbohrtem Kautschukkork verschlossenen Kolben. Durch die Bohrungen im Korke gingen zwei Glasröhren hindurch, von denen eine bis auf den Boden des Kolbens reichte. Zu der Zuckerlösung wurde nun die kalte Kalihydratlösung in dem oben angegebenen Verhältnisse hinzugefügt, durch die Mischung noch eine halbe Stunde lang Wasserstoff hindurchgeleitet, und hierauf im Wasserstoffstrome die Enden der beiden Glasröhren zugeschmolzen. Nach 48stündigem Stehen bei der Bruttemperatur, während welcher Zeit die alkalische Zuckerlösung sich ebenso wie an der Luft bräunte, wurde der Kolben geöffnet und zunächst mittelst der Trommer'schen Probe constatirt, dass der Zucker bis auf ganz geringe Spuren zersetzt war. Es wurde nun die Lösung mit der nöthigen Menge Schwefelsäure, um alles Alkali in neutrales Sulfat zu verwandeln, versetzt, die Lösung auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Aether extrahirt. Obgleich die Hauptmenge der Milchsäure gleich in den Aether übergeht, so war es doch nöthig, etwa acht mal den Rückstand von Neuem mit Aether auszuziehen, um die letzten Reste der Milchsäure zu gewinnen. Die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbliebene Milchsäure wurde in das Zinksalz verwandelt und durch Wägung der bei 110° getrockneten Zinklactates die Menge der erhaltenen Milchsäure ermittelt. Für 20 Grm. Dextrose erhielten wir 9,4 Grm. Milchsäure oder 47 %, also nahezu die Hälfte von dem Gewichte des angewandten Zuckers.

[1]) Zu diesen, sowie allen folgenden Versuchen wurde stets chemisch reine Dextrose, nach der Soxhlet'schen Methode bereitet, angewendet.

Um zu erfahren, ob alkalische Zuckerlösungen atmosphärischen Sauerstoff absorbiren, wurden in einen Literkolben 10 Grm. Zucker, 20 Grm. Kalihydrat und 200 Ccm. Wasser gebracht, sodann der Kolben mit einem luftdichtschliessenden Kork, der mit einem Ableitungsrohr versehen war, verschlossen und 4 Tage lang bei 40° stehen gelassen. Hierauf wurde die Spitze des Ableitungsrohres unter Queksilber abgebrochen und die Luft aus dem Kolben durch gelindes Erwärmen in einen mit Queksilber gefüllten Eudiometer übergetrieben. Das Volum des Gases erlitt weder nach Zusatz von einem Stückchen Aetzkali, noch nach Zusatz einer alkalischen Pyrogallollösung die geringste Verminderung. Das Gas bestand demnach aus reinem Stickstoff und der sämmtliche im Kolben eingeschlossene atmosphärische Sauerstoff wurde von der alkalischen Zuckerlösung absorbirt.

Um die Grenze der Absorptionsfähigkeit der alkalischen Dextroselösung für Sauerstoff zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt. In einem genau gewogenen Mohr'schen Kaliapparat, der mit einem U-förmigen, mit 3 Kugeln versehenen Röhrchen verbunden war, in welchem sich concentrirte Schwefelsäure befand, werden zunächst eine annähernd 5proc. Zucker- sodann eine annähernd 10proc. Kalilösung eingesogen und nach jedesmaligem Einsaugen der Apparat gewogen. Da der Gehalt an Zucker und an KOH vorher genau ermittelt wurde (die Zuckerlösung enthielt genau 4,943% Dextrose, die Kalilösung 10,1119% KOH), so konnte leicht der Gehalt der Lösung im Apparate an Zucker und an Kali berechnet werden. Die Lösung enthielt 1,2311 Grm. Zucker, 2,520 Grm. Kali und 24,9034 Grm. Wasser. Der so beschickte Apparat wurde im Luftbade auf 40° erwärmt und ein langsamer Strom reinen Sauerstoffgases durchgeleitet. Da das Gas zuerst die alkalische Zuckerlösung, sodann die concentrirte Schwefelsäure passirte, so hat die Letztere einem Gewichtsverluste durch Verdunstung vorgebeugt. Im Ganzen haben wir 13 Stunden lang Sauerstoff durchgeleitet, bis der Apparat nicht mehr an Gewicht zunahm. Die Gewichtszunahme war in diesem Falle = 0,1792 Grm. oder auf den angewandten Zucker berechnet 14,55%.

Der Versuch wurde noch einmal wiederholt. 1,2402 Grm. Dextrose, 2,6981 Grm. Kalihydrat in 25,5868 Grm. Wasser gelöst, absorbirten 0,1818 Grm. Sauerstoff oder 14,67 % vom Gewichte des angewandten Zuckers.

Um zu sehen, ob diese Oxydation des Zuckers unter Bildung von Kohlensäure geschieht, wurde die alkalische Flüssigkeit, nachdem sie keinen Sauerstoff mehr absorbirte, in ein kleines Kölbchen entleert, bis auf 50 Ccm. verdünnt, und darin durch Zersetzen mit Schwefelsäure die entweichende Kohlensäure in einem gewogenen Kaliapparat aufgefangen und bestimmt. Im ersten Versuche betrug die Menge der entwickelten CO_2 0,0286 Grm. oder 2,32 % von dem Gewicht des angewandten Zuckers. Im zweiten Versuche erhielten wir 0,0277 Grm. CO_2 oder 2,23 % von dem Gewichte des Zuckers. Diese auffallend geringe Kohlensäuremenge, welche in keinem Verhältnisse zu der Menge des aufgenommenen Sauerstoffs stand, brachte uns auf die Vermuthung, dass sie vielleicht nicht von der Zersetzung des Zuckers herrühre, sondern einfach unser Kalihydrat, das allerdings aus Alkohol umkrystallisirt war, noch etwas Alkalicarbonat enthalte. Wir haben deshalb zur Controle vom gleichen Kalihydrat annähernd eine gleiche Menge wie in den Versuchen mit Zucker in 50 Ccm. Wasser gelöst und durch Zersetzen mit Schwefelsäure, die darin enthaltene Kohlensäure bestimmt. 2,4581 Grm. Kalihydrat gaben uns auf die Weise 0,0103 Grm. oder 0,419 % CO_2. Zieht man nun diese Menge von der mit Zucker erhaltenen ab, so ergiebt es sich, dass in beiden Versuchen bei der Oxydation des Zuckers in alkalischer Lösung durch den atmosphärischen Sauerstoff nur eine ganz minime Menge Kohlensäure — nicht ganz 2 % — aus dem Zucker gebildet wurde.

Die aufgenommene Sauerstoffmenge steht in keinem einfachen Verhältnisse zn dem Aequivalentgewicht des Dextrose. Am nächsten entspricht sie noch den Gleichungen: $C_6H_{12}O_6 + O_2 = C_6H_{12}O_8$ oder auch $C_6H_{12}O_6 + O_3 = C_6H_{10}O_8 + H_2O$, welche eine Gewichtszunahme von 17,7 % erfordern. Möglich, dass die Differenz von den Fehlerquellen des ziemlich umständlichen Versuches herrührt, wahrscheinlicher ist es uns

aber, da die Dextrose, ausser in Milchsäure, noch in mehrere nicht charakterisirte Producte gespalten wurde, dass diese letzteren verschiedene Sauerstoffmengen absorbirt haben, wodurch die Aufstellung einer einfachen Gleichung nicht möglich ist. Zieht man aber den Umstand in Betracht, dass die Hälfte des angewandten Zuckers zu Milchsäure wird und dass von den letzten Spaltungsproducten Kohlensäure nur in minimaler Menge und Oxalsäure, wie wir uns überzeugt haben, gar nicht auftritt, so ist die nächstliegende Annahme, dass die Hauptmenge der Dextrose bei Luftausschluss in Milchsäure und in Glycerinaldehyd gespalten wurde, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2O = \underbrace{C_3H_6O_3}_{\text{Milchsäure}} + \underbrace{C_3H_8O_4}_{\text{Hydrat des Glycerinaldehyds}}.$$

Rénard[1]) beschrieb als Glycerinaldehyd einen von ihm durch Einwirkung von elektrolytischem Sauerstoff auf Glycerin erhaltenen Körper, der eine weisse amorphe Substanz von penetrantem Geruch, in Wasser wenig, in Alkohol nahezu unlöslich ist und bei 71—72° schmilzt. Eine solche Substanz entsteht bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Dextrose bei Luftauschluss nicht. Indessen schon Henninger[2]) betrachtet die Substanz von Rénard nicht als Glycerinaldehyd, sondern als unreines Trioxymethylen. Die Oxydation des Zuckers bei Luftzutritt, wo ebenfalls etwa 50% der Milchsäure entstehen, würde dann ihre einfache Erklärung in der Oxydation des Glycerinaldehyds zu Tartronsäure finden.

$$\underbrace{\begin{matrix} COH \\ CH(OH) \\ CH_2(OH) \end{matrix}}_{\text{Glycerinaldehyd}} + O_2 = \underbrace{\begin{matrix} CO_2H \\ CH(OH) \\ CO_2H \end{matrix}}_{\text{Tartronsäure.}} + H_2O$$

Zu Gunsten dieser Annahme spricht auch die Beobachtung von Claus[3]), dass bei der Zersetzung des Trauben-

[1]) Compt. rend. (1875) 83, 562.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1345.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 147, 114.

zuckers in alkalischer Lösung durch Kupferoxyd Tartronsäure entsteht. Unsere Untersuchungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen. Wir hoffen durch Ersetzen des aus den Lösungen schwer ganz zu entfernenden Kalihydrats durch Barythydrat günstigere Resultate, sowie auch über die wahre Zusammensetzung des als Glucinsäure beschriebenen Zersetzungsproductes der Dextrose durch Alkalien Aufschluss zu erlangen. Hier sei nur bemerkt, dass durch Einwirkung von Barythydrat auf Zucker bei der Bruttemperatur ebenfalls Gährungsmilchsäure entsteht.

Nachdem wir gesehen haben, dass Zucker in Alkalihydrat gelöst, schon durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt wird, war es von Interesse zu sehen, ob Dextrose bei Gegenwart von Alkalicarbonat ebenfalls Sauerstoff absorbiren würde; namentlich da wir früher gefunden haben, dass durch kohlensaure Alkalien aus Zucker keine Milchsäure entsteht. Um gleichzeitig auch die Menge des absorbirten Sauerstoffs zu bestimmen und so eine Vorstellung über die Intensität der Oxydation zu erhalten, haben wir hier, sowie in allen weiter unten zu beschreibenden Versuchen folgende einfache Methode angewendet. — Die Lösungen wurden in einen starkwandigen Kolben von genau bekanntem Inhalt gebracht. Sodann wurde der Kolben mit einem einfach durchbohrten Kautschukkork, durch dessen Bohrung ein Ableitungsrohr hindurchging verschlossen und mit Bindfaden über Kreuz zugebunden. Die Spitze des Ableitungsrohres wurde entweder sofort zugeschmolzen, oder falls Zersetzung der Lösung durch Mikroorganismen zu befürchten war, dieselbe vorerst eine Zeit lang zum Sieden erhitzt, hierauf das Ende des Ableitungsrohres mit in Phenol getränkte Watte lose verschlossen und nach völligem Erkalten das Ende zugeschmolzen. Nachdem noch die Lufttemperatur und der Barometerstand notirt waren, wurde der Kolben bei der Bruttemperatur im Wasserbade stehen gelassen. Da der Kolben in der Regel nur zu einem Dritttheil oder höchstens zur Hälfte gefüllt war, so nahm Luft den übrigen Raum ein. Im Falle die Lösung Sauerstoff absorbirte, musste das relative Verhältniss von O zu N ein anderes werden als wie in der Luft. Die Be-

stimmung des Sauerstoffs geschah durch Absorption mittelst alkalischer Pyrogallollösung. Durch mehrere Controlversuche haben wir uns überzeugt, dass, falls die Pyrogallolösung in der von Hempel[1]) empfohlenen Concentration (1 Ccm. einer 25 proc. Pyrogallollösung auf 6 Ccm. einer klaren Lösung von 2 Gewth. Aetzkali in 1 Th. Wasser) angewendet wird, der gefundene Sauerstoffgehalt zwischen 20,6—20,9 Vol.% schwankt, also die Differenz höchstens 0,3 Vol. % beträgt.

Die Versuche mit Traubenzucker und Soda ergaben uns folgende Resultate:

50 Grm. Dextrose, 40 Grm. CO_3Na_2 in 800 Ccm. Wasser gelöst, also 6,25% Dextrose und 5% Sodalösung wurden in einem Kolben von 3360 Ccm. Inhalt bei 17,8° T. u. 715 Mm. Bar. eingeschlossen und sechs Tage lang bei 35°—40° stehen gelassen. Die Analyse der eingeschlossenen Luft ergab folgende Zahlen:

1) Aus dem Kolben entnommene Luftprobe auf 0° T. 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	=	30,77 Ccm.
2) Nach Absorption der Kohlensäure	=	30,74 „
3) Nach Absorption des Sauerstoffs	=	30,41 „

Hieraus ergiebt sich das relative Verhältniss von O : N = 1,17 : 98,83 und der Gesammtsauerstoffverbrauch = 434,4 Ccm. oder 0,62139 Grm., was auf das Gewicht der angewandten Dextrose (40 Grm.) berechnet einer Sauerstoffabsorption von 1,55 % entspricht.

Nachdem wir gesehen haben, dass auch bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien Dextrose Sauerstoff absorbirt, war es von Interesse zu erfahren, ob in stark verdünnten Lösungen und bei sehr geringem Alkaligehalt, also unter Verhältnissen, wie sie im Thierkörper vorhanden sind, Zucker schon durch atmosphärischen Sauerstoff oxydirt wird. Der Versuch zeigte, dass dies der Fall ist, nur verläuft die Oxydation äusserst langsam. Der Alkaligehalt des Blutes beträgt auf CO_3Na_2 berechnet etwa 0,2%. Wir haben daher 0,5% Zucker- und 0,25% Sodalösung oder genauer 2,5 Grm. Zucker und 1,25 Grm. CO_3Na_2 in 500 Ccm. Wasser gelöst und nach vorherigem Auskochen in einem Kolben von 1260 Ccm. Inhalt mit Luft bei der Bruttemperatur während 15 Tagen

[1]) Neue Methoden der Gasanalyse. Braunschweig 1880. S. 121.

digerirt. Die hierauf entnommene Gasprobe lieferte folgendes Resultat:

1) Aufgefangenes Gasvolum auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	= 59,94	Ccm.
2) Nach Absorption der Kohlensäure	= 58,45	„
3) Nach Absorption des Sauerstoffs	= 53,68	„

oder in Volumproc. 7,95 % O, 2,47 % CO_2 u. 89,55 % N und hieraus das Verhältniss von O : N = 8,17 : 91,81. Da das Ableitungsrohr zugeschmolzen wurde, als der Kolbeninhalt auf 15° T. bei 733 Mm. Bar. abgekühlt war, so ist das eingeschlossene Luftvolum auf 0° T. und 760 Mm. Bar. reducirt = 682,7 Ccm. Der gesammte Sauerstoffverbrauch war also = 84,09 Ccm. oder 0,12028 Grm. = 4,8 % von dem Gewichte des angewandten Zuckers.

Wässerige, alkalifreie Dextroselösung absorbirt bei der Bruttemperatur keinen Sauerstoff, wie aus folgendem Versuche hervorgeht:

300 Grm. 5proc. Zuckerlösung wurden in einem Kolben von 965 Ccm. Inhalt mit Luft bei 10° T. u. 722 Mm. Bar. eingeschlossen und zehn Tage lang bei 40° digerirt.

1) Entnommene Gasprobe auf 0° T., 760 Mm. Bar. u. Trockne reducirt	= 48,85	Ccm.
2) Nach Zusatz von KOH	= 48,85	„
3) Nach Absorption des Sauerstoffs	= 38,78	„

Das Verhältniss von O : N ist hier = 20,61 : 79,37, demnach keine Sauerstoffabsorption.

Der Umstand, dass auch bei Gegenwart von Alkalicarbonat Zucker durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt wird, veranlasste uns eine Reihe von Versuchen anzustellen, in der Absicht die Oxydationsproducte zu charakterisiren. Der Erfolg unserer Bemühungen war jedoch sehr gering. Wir haben zunächst constatiren können, dass auch bei Ausschluss allen Sauerstoffs Dextrose durch Alkalicarbonate bei der Bruttemperatur theilweise zersetzt wird. Eine Lösung, die 5 % Dextrose und 10 % CO_3Na_2 enthielt, bräunte sich allmählig und als nach Verlauf von drei Wochen die alkalische Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure neutralisirt und nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade der Rückstand mit Aether extrahirt wurde, hinterliess der abdestillirte Aether einen zähen, syrupigen Rückstand, der in Wasser und Alkohol leicht löslich war, alkalische Kupfer-

lösungen schon in der Kälte reducirte und an der Luft, namentlich beim Erwärmen sich stark bräunte. Hauptsächlich ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen konnten wir nicht diese Substanz etwa durch Darstellung einer krystallinischen Metallverbindung in eine anlysirbare Form bringen.

Lässt man Dextrose mit Soda und beschränkter Menge Luft in verschlossenen Kolben bei der Bruttemperatur stehen, so kann aus der in obiger Weise verarbeiteten Lösung durch Extraction mit Aether neben braunen Producten eine syrupige, alkalische Kupferlösungen reducirende Säure erhalten werden, die mit Zinkhydroxyd ein amorphes, in absolutem Alkohol unlösliches Salz giebt. Aus dem Zinksalze gelang es uns, durch doppelte Zersetzung ein in Wasser leicht lösliches krystallinisches Kalksalz darzustellen. Neben der Säure, welche mit Zink ein amorphes Salz giebt, tritt noch in minimaler Menge eine zweite auf, die mit Zinkoxyd ein schwer lösliches krystallinisches Salz giebt. Die Trennung und Reindarstellung dieser Producte ist mit soviel Verlust verbunden, dass wir sie nicht in für Analysen hinreichender Menge erhalten konnten; und als wir in der Absicht, in grösserer Menge die Oxydationsproducte zu bereiten, 50 Grm. Dextrose mit 200 Grm. Soda in 10proc. Lösung einen Monat lang bei der Bruttemperatur stehen liessen, erhielten wir aus dem Aetherextracte das krystallinische, in Wasser schwer lösliche Zinksalz nicht mehr, wohl aber Essigsäure in erheblichen Mengen.

Auch bei Zimmertemperatur (15°—20°) wird Zucker durch Alkalicarbonate, resp. Hydroxyde, in letzterem Falle unter Bildung von Milchsäure zersetzt, nur wie zu erwarten war, geschieht diese Zersetzung sehr langsam.

In gleicher Weise wie mit Zucker wurden auch Versuche mit Eiweisskörpern ausgeführt. Um den störenden Einfluss der Fäulniss abzuhalten, wurden die Eiweisslösungen entweder mit Salicylsäure versetzt oder bei Anwendung sehr verdünnter Alkalien durch Auskochen der Lösungen von etwaigen Spaltpilzkeimen befreit. Da die Spaltpilze sehr energisch atmosphärischen Sauerstoff absorbiren, so wollen

wir besonders hervorheben, dass in allen unseren Versuchen die Lösungen nach Entnahme der Gasproben sorgfältig mikroskopisch untersucht wurden und in allen Fällen, wo in dem Präparate auch nur vereinzelte Mikroorganismen zu finden waren, selbst wenn die Flüssigkeit keinen fauligen Geruch hatte, der Versuch als misslungen erachtet wurde.

200 Grm. 1 proc. Eiweisslösung aus Eiern wurden mit 2 Grm. Natronhydrat in einem Kolben von 1260 Ccm. Inhalt ausgekocht und nach dem Erkalten bei 17,8° T. und 715 Mm. Bar. das Ableitungsrohr zugeschmolzen. Nach zwölftägigem Stehen bei der Bruttemperatur wurde die eingeschlossene Luft analysirt. Beim Abbrechen der Spitze zeigte sich negativer Druck und die Flüssigkeit roch schwach ammoniakalisch — unter dem Mikroskope sah man keine Spaltpilze.

1) Aufgefangene Gasprobe auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 34,44 Ccm.
2) Nach Absorption des Ammoniaks = 34,35 „
3) Nach Absorption des Sauerstoffs = 29,62 „

Das relative Verhältniss von O : N = 13,57 : 86,42.

Das Volum der eingeschlossenen Luft auf 0° und 760 Mm. Bar. reducirt ist = 915,23 Ccm., mithin der gesammte Sauerstoffverbrauch = 66 Ccm. oder 0,09439 Grm. = 4,7 % von dem Gewichte des angewandten Eiweisses.

1 Grm. Kalihydrat wurde in einem Kolben von 1230 Ccm. Inhalt in 500 Ccm. heissem Wasser gelöst, der Lösung 0,4312 Grm. Lieberkühn'sches Eiweiss hinzugesetzt, von Neuem erhitzt, sodann auf 15° T. bei 724 Mm. Bar. abgekühlt, zugeschmolzen und acht Tage lang bei der Bruttemperatur digerirt.

1) Entnommenes Gasvolum auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 49,39 Ccm.
2) Nach Zusatz von Kalihydrat = 49,39 „
3) Nach Absorption des Sauerstoffs = 40,15 „

O : N = 18,7 : 81,2. Das Volum der eingeschlossenen Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt war = 669,8 Ccm. oder die Menge des absorbirten Sauerstoffs war = 0,02012 Grm.

Eiereiweiss und Soda. 1,6 Grm. Eiereiweiss u. 0,8 Grm. CO_3Na_2 in 160 Ccm. Wasser gelöst, also 1 % Eiweiss und 0,5 % Sodalösung wurden in einem Kolben von 1092 Ccm. Inhalt ausgekocht und nach dem Erkalten bei 8° T. und

714 Mm. Bar. zugeschmolzen. Auf 0° T. 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt war das Volum der mit eingeschlossenen Luft = 930 Ccm. Nach 7tägigem Stehen bei der Bruttemperatur wurde das Gas analysirt.

1)	Entnommene Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	= 31,28 Ccm.
2)	Nach Zusatz von KOH	= 30,78 „
3)	Nach Zusatz von Pyrogallol	= 25,04 „

Oder in Procenten: 1,58 % CO_2, 18,35 % O und 80,07 % N. Das Verhältniss von O : N = 18,64 : 81,34, woraus sich der gesammte verbrauchte Sauerstoff als = 17,82 Ccm. oder 0,02478 Grm. ergiebt.

Aehnlich also wie Zucker absorbiren auch Eiweisslösungen bei Gegenwart von Aetzalkalien und stärkerer Concentration den Sauerstoff viel intensiver als wie in verdünnten Lösungen und bei Gegenwart von Alkalicarbonaten. Auf Grund des letzten Versuches ist die Annahme berechtigt, dass auch die eiweisshaltigen alkalisch reagirenden Gewebe des Thierkörpers schon durch den molekularen Sauerstoff, wenn auch äusserst langsam oxydirt werden. — Gleich dem Eiweiss absorbirt auch das Pepton bei Gegenwart von Alkali nur sehr langsam Sauerstoff.

10 Grm. Pepsin-Pepton, 5 Grm. NaOH in einem Liter Wasser gelöst, also 1 % Pepton und 0,5 % NaOH-Lösung wurden in einem Kolben von 2073 Ccm. Inhalt ausgekocht und nach dem Erkalten bei 8° T. und 722 Bar. zugeschmolzen. Nach 11tägiger Digestion bei der Bruttemperatur wurde die Luft analysirt.

1)	Entnommenes Luftvolum auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	= 63,78 Ccm.
2)	Nach Absorption der CO_2	= 63,09 „
3)	Nach Absorption des Sauerstoffs	= 51,63 „

Oder in Procenten: 1,08 CO_2, 17,97 O und 81,28 N. Verhältniss von O : N = 17,5 : 82,5. Das reducirte Volum der eingeschlossenen Luft war 976,5 Ccm., woraus sich die Menge des verbrauchten Sauerstoffs als = 32,0 Ccm. oder 0,04578 Grm. ergiebt.

Noch geringer als die des Eiweisses und Peptons ist die Absorptionsfähigkeit des Glutins.

4 Grm. Gelatine und 8 Grm. Natronhydrat wurden in 200 Ccm. Wasser gelöst, in einem Literkolben ausgekocht,

bei 8° und 720 Mm. Bst. zugeschmolzen und 12 Tage lang bei der Bruttemperatur stehen gelassen. Die hierauf entnommene Luftprobe enthielt keine Kohlensäure und nicht bestimmbare Menge Ammoniak, das Verhältniss von O:N war gleich 20,2:79,8, also eine kaum merkbare Sauerstoffabnahme. Wie zu erwarten war, absorbiren neutrale Gelatinelösungen keinen Sauerstoff.

10°/$_0$ Gelatinelösung oder 50 Grm. Gelatine in 500 Ccm. Wasser gelöst wurden ausgekocht und 13 Tage lang bei 40° stehen gelassen.

Die hierauf analysirte Luft ergab folgendes Resultat:

1)	Entnommene Luftprobe auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	= 78,17 Ccm.
2)	Nach Zusatz von KOH	= 78,06 „
3)	Nach Zusatz von Pyrogallol	= 61,89 „

Das Verhältniss von O : N = 20,71 : 79,29; demnach keine Sauerstoffabsorption.

Von Hüfner rührt die Angabe her, dass Fibrin bei der Bruttemperatur atmosphärischen Sauerstoff absorbirt und dafür Kohlensäure abgiebt. In einem Versuche, wo Fibrin mit 400 Ccm. Luft drei Wochen lang bei 40°—50° digerirt wurde, hatte die eingeschlossene Luft folgende Zusammensetzung:

N	90,87	Vol. °/$_0$
O	0,00	„
CO_2	9,13	„

Wir erhielten nicht ganz das gleiche Resultat. In zwei Versuchen, wo wir in Wasser suspendirtes Fibrin, im ersten Falle 50 Minuten, im zweiten eine Stunde lang gekocht haben und hierauf nach dem Zuschmelzen den Kolben bei der Bruttemperatur stehen liessen, war allerdings nach einigen Wochen der eingeschlossene atmosphärische Sauerstoff verschwunden, aber das Fibrin war durch Spaltpilze zersetzt. Im zweiten Falle war kein ausgesprochener Fäulnissgeruch bemerkbar. Die mikroskopische Untersuchung zeigte aber die Anwesenheit vereinzelter beweglicher Stäbchen. Offenbar reichte das Kochen nicht aus, um die im Innern der Fibrinbrocken vorhandenen Keime zu zerstören. Wir haben daher in einem dritten Versuch in einem Literkolben 120 Grm.

feuchtes Fibrin in 300 Ccm. Wasser suspendirt und um die Fäulniss abzuhalten, mit 1,5 Grm. Salicylsäure versetzt und vier Wochen lang bei 40° digerirt. Die hierauf analysirte eingeschlossene Luft hatte folgende Zusammensetzung:

1) Entnommene Luftprobe auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	=	36,12 Ccm.
2) Nach Absorption der Kohlensäure	=	34,75 „
3) Nach Absorption des Sauerstoffs	=	28,43 „

Oder in Procenten: 17,48 O, 3,7 CO_2 und 78,72 N.

Da, wie wir uns durch besonderen Versuch überzeugten, Salicylsäure bei der Brnttemperatur keine merklichen Mengen Sauerstoff absorbirt, die Flüssigkeit mit Fibrin vollkommen klar, geruchlos und frei von Spaltpilzen war, so ergiebt auch unser Versuch, dass Fibrin bei der Bruttemperatur Sauerstoff absorbirt und Kohlensäure abspaltet. Die Menge des absorbirten Sauerstoffs war jedoch bedeutend geringer, als wie in dem Versuche Hüfner's.

Im Anschluss an diese Versuche, haben wir auch das Verhalten einiger thierischer Säfte und Gewebe gegen den atmosphärischen Sauerstoff bei der Bruttemperatur untersucht.

Zunächst wurde constatirt, dass seröse Flüssigkeiten bei Gegenwart freier Säure keinen Sauerstoff absorbiren.

700 Ccm. frischer Ascitesflüssigkeit mit 4,2 % Eiweissgehalt wurden mit 300 Ccm. einer 1,66 proc. Salicylsäurelösung vermischt und in einem 2 Literkolben 20 Tage lang bei 40° stehen gelassen. In der hierauf entnommenen Luftprobe war das Verhältniss von O : N = 20,72 : 79,28.

Es wurden nunmehr 300 Ccm. klarer Punctionsflüssigkeit von eiteriger Pleuritis, nach Absetzen der Eiterkörperchen mit 4,5 Grm. Natronhydrat versetzt und in einem Kolben von 1120 Ccm. 7 Tage lang bei 40° digerirt. Beim Oeffnen des Kolbens roch die Flüssigkeit ammoniakalisch, enthielt aber keine Spaltpilze, was auch bei dem hohen Alkaligehalt nicht zu erwarten war. Die Gasanalyse ergab folgende Zahlen:

1) Entnommene Luftprobe auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	=	56,84 Ccm.

2) Nach Absorption des Ammoniaks	=	56,72 Ccm.
3) Nach Absorption des Sauerstoffs	=	51,37 „

Oder in Procenten: 0,21 NH_3, 9,41 O und 90,38 N.

Bei Gegenwart von Alkali wird daher Sauerstoff von serösen Flüssigkeiten in merklichen Mengen absorbirt. — Noch intensiver wird Sauerstoff vom Blutserum absorbirt, wie aus folgendem Versuche hervorgeht.

500 Ccm. frischen Serums aus Ochsenblut, das nur wenig rothe Blutkörperchen enthielt, wurden mit 200 Ccm. einer 3,5 proc. Lösung von Natronhydrat versetzt und in einem 2 Literkolben 20 Tage lang bei der Bruttemperatur digerirt. Beim Oeffnen des Kolbens roch die Flüssigkeit schwach ammoniakalisch, die Blutkörperchen waren zerstört und spectroskopische Untersuchung zeigte, dass Hämatin in der Flüssigkeit gelöst war. Die Analyse der eingeschlossenen Luft ergab, dass sie nur aus Stickstoff und Ammoniak bestand.

1) Volum der entnommenen Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	=	31,16 Ccm.
2) Nach Zusatz von SO_4H_2	=	30,76 „
3) Nach Zusatz von Alkali und Pyrogallol	=	30,76 „

Gewebssäfte, vor Fäulniss geschützt, absorbiren bei der Bruttemperatur nur wenig Sauerstoff. Frische Ochsenleber wurde fein zerhackt, mit Wasser übergossen, durch ein Tuch filtrirt. Das Filtrat auf ein Liter verdünnt und mit 5 Grm. Salicylsäure versetzt. Der Eiweissgehalt dieser Lösung war = 4,1 %. Sie wurde 9 Tage lang bei der Bruttemperatur in einem 2 Literkolben stehen gelassen. Die Analyse der miteingeschlossenen Luft ergab folgendes Resultat:

1) Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	=	55,50 Ccm.
2) Nach Absorption der CO_2	=	54,02 „
3) Nach Absorption des O	=	44,53 „

Oder in Procenten: 17,08 O, 2,67 CO_2 und 81,25 N. Das Verhältniss vou O : N = 17,55 : 82,45.

Aehnliche Versuche, wie mit den Eiweissstoffen, haben wir auch mit den nächsten Spaltungsprodukten derselben, nämlich mit Leucin, Glykocoll und Tyrosin ausgeführt und zwar mit folgenden Ergebnissen:

1 Grm. **Tyrosin** und 2 Grm. NaOH wurden in 100 Ccm. Wasser gelöst in einem Kolben von 420 Ccm. Inhalt ausgekocht und nach dem Erkalten auf 8° T. bei 720 Mm. Bar. zugeschmolzen. Das Volum der eingeschlossenen Luft reducirt war = 291,2 Ccm. Die Flüssigkeit blieb 12 Tage lang bei 40° stehen. Nach dem Oeffnen enthielt die Flüssigkeit kein Ammoniak und der grösste Theil des Tyrosins konnte unverändert wiedergewonnen werden.

1) Aus dem Kolben entnommene Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	= 65,47	Ccm.
2) Nach Zusatz von KOH	= 64,86	„
3) Nach Zusatz von Pyrogallol	= 57,33	„

Oder in Procenten: 11,50 O, 0,92 CO_2 und 87,56 N. Verhältniss von O : N = 11,70 : 88,38 und daraus der gesammte Sauerstoffverbrauch = 31,46 Ccm. oder 0,0450 Grm. = 2,25 pCt. von dem Gewichte des Tyrosins.

0,643 Grm. **Leucin**, 1,6 Grm. CO_3Na_2 wurden in 643 Ccm. Wasser gelöst, die Lösung ausgekocht, nach dem Erkalten zugeschmolzen und 1 Monat lang bei 40° stehen gelassen. Das Volum der miteingeschlossenen Luft reducirt war = 410,1 Ccm. Die hierauf analysirte Luft ergab folgendes Resultat:

1) Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	= 61,35	Ccm.
2) Nach Zusatz von KOH	= 61,17	„
3) Nach Zusatz von Pyrogallol	= 48,96	„

Oder in Procenten: 19,91 O, 0,29 CO_2 und 79,8 N. Das Verhältniss von O : N = 19,96 : 80,04.

Aus der verdunsteten Lösung wurde das **unveränderte** Leucin wiedergewonnen.

0,5 Grm. **Glykocoll**, 0,25 Grm. Soda wurden in 100 Ccm. Wasser gelöst, die Lösung ausgekocht, sodann auf 14° T. bei 722 Mm. Bar. erkalten gelassen, die Spitze zugeschmolzen und 5 Wochen lang bei der Bruttemperatur stehen gelassen. Das Volum der miteingeschlossenen Luft reducirt war = 479,9 Ccm. Die Luftanalyse ergab uns folgende Zahlen:

1) Volum der Luft auf 0° T., 760 Bar. u. Trockne reducirt	= 56,18	Ccm.
2) Nach Zusatz von KOH	= 53,80	„
3) Nach Zusatz von Pyrogallol	= 44,39	„

Oder in Procenten: 16,71 O, 4,22 CO_2 und 79,02 N. Das Verhältniss von O : N = 17,47 : 82,52 und der gesammte Sauerstoffverbrauch 14,38 Ccm.

Auch hier wurde aus der Lösung der grösste Theil des unveränderten Glycocolls wiedergewonnen.

0,5399 Grm. Tyrosin und 0,247 Grm. CO_3Na_2 wurden in 540 Ccm. Wasser gelöst und ausgekocht. Das reducirte Volum der miteingeschlossenen Luft war = 1331,2 Ccm. Der Kolben blieb 40 Tage lang bei der Bruttemperatur stehen und die hierauf analysirte Luft hatte folgende Zusammensetzung:

1)	Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	= 59,09 Ccm.
2)	Nach Zusatz von KOH	= 58,44 „
3)	Nach Zusatz von Pyrogallol	= 46,85 „

Oder in Procenten: 19,01 O, 1,78 CO_2 und 79,28 N. Das Verhältniss von O : N = 19,8 : 80,16.

Leucin, Glycocoll und Tyrosin in Verdünnungen und bei einem Sodagehalt, wie sie im Thierkörper wahrscheinlich sind, absorbiren demnach kaum merkliche Mengen Sauerstoff. Aehnlich wie bei den Eiweisskörpern ist, wie der erste Versuch mit Tyrosin zeigt, die Sauerstoffabsorption grösser, wenn nicht Alkalicarbonat, sondern Alkalihydroxyd angewendet wird.

Fettsäuren in alkalischer Lösung absorbiren bei der Bruttemperatur ebenfalls nur sehr wenig Sauerstoff.

2 Grm. Oelsäure und 1 Grm. Soda wurden in 1 Liter heissem Wasser gelöst, der Kolben nach dem Erkalten zugeschmolzen und einen Monat lang bei der Bruttemperatur stehen gelassen. Das Volumen der miteingeschlossenen Luft reducirt war = 1132 Ccm. Die hierauf analysirte Luft hatte folgende Zusammensetzung:

1)	Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	= 59,09 Ccm.
2)	Nach Absorption der Kohlensäure	= 58,25 „
3)	Nach Absorption des Sauerstoffs	= 46,63 „

Oder in Procenten: 19,64 O, 79,04 N und 1,412 CO_2. Das Verhältniss von O : N = 19,94 : 80,05 und folglich der Gesammtsauerstoffverbrauch nur 7,3656 Ccm.

Da das Neurin, ein Spaltungsprodukt des Lecithins, ähnlich wie die Alkalihydroxyde aus Dextrose Milchsäure zu bilden vermag, so haben wir versucht, Neurin durch Lecithin zu ersetzen. 1 Grm. Dextrose wurde in 20 Ccm. heissen Wassers gelöst und der auf 40° erkalteten Lösung 1 Grm. Lecithin zugesetzt. Nach viertägigem Stehen bei der Bruttemperatur war der Zucker unverändert. Es war noch zu ermitteln, ob das schon bei 40° sich zersetzende Lecithin atmosphärischen Sauerstoff absorbirt. Als wir 1 Grm. Lecithin in 100 Ccm. Wasser suspendirt und in einem Kolben von 500 Ccm. Inhalt 4 Tage lang bei der Bruttemperatur stehen liessen, war allerdings der gesammte Sauerstoff verschwunden. Die mikroskopische Untersuchung der Flüssigkeit zeigte aber, dass sie Spaltpilze enthielt. Es wurde daher der Versuch in der Weise wiederholt, dass 1 Grm. Lecithin in 100 Ccm. vertheilt und dann noch 1 Grm. Phenol der Lösung zugesetzt wurde. Das Volum der miteingeschlossenen Luft reducirt war = 324,15 Ccm. Der Kolben blieb nur 3 Tage bei der Bruttemperatur stehen. Die Analyse der Luft zeigte, dass in der relativ kurzen Zeit merkliche Sauerstoffabsorption stattgefunden hat. Die Flüssigkeit enthielt keine Spaltpilze.

1)	Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	= 49,95 Ccm.
2)	Nach Zusatz von KOH	= 49,95 „
3)	Nach Zusatz von Pyrogallol	= 40,95 „

Das Verhältniss von O : N = 18,01 : 81,09 und daraus der Gesammtsauerstoffverbrauch 8,39 Ccm.

Harnsäure, deren rasche Umwandlung bei der Bruttemperatur in Uroxansäure in unserer ersten Mittheilung beschrieben wurde, absorbirt schon als neutrales Natronsalz = $C_5H_2Na_2N_4O_3$ in wässeriger Lösung bei der Bruttemperatur Sauerstoff. Nur muss Sorge getragen werden, die Lösung so verdünnt zu machen, dass sich das saure Salz nicht absetzt. Um zu sehen, wie viel Sauerstoff die Harnsäure auch bei sehr langer Digestion aufnimmt, haben wir die Lösungen länger als einen Monat in der Bruttemperatur stehen gelassen. Das Ergebniss war, dass Harnsäure nur soviel Sauer-

stoff aufnimmt, als es der Gleichung $C_5H_4N_4O_3 + O + 2H_2O = C_5H_8N_4O_6$ entspricht. An der Luft wird daher Harnsäure in alkalischer Lösung nur zu Uroxansäure oxydirt und die daneben aufgefundenen Substanzen, wie Oxonsäure, Glyoxalharnstoff u. s. w. sind secundäre aus der Uroxansäure entstandene Produkte.

0,2869 Grm. Harnsäure und 0,137 Grm. NaOH wurden in 717 Ccm. Wasser gelöst (also eine 0,04 proc. Harnsäurelösung), in einem Kolben von 1152 Ccm. ausgekocht, nach dem Erkalten auf 12° T. bei 720 Mm. Bar. zugeschmolzen und 35 Tage lang bei der Bruttemperatur stehen gelassen. Das reducirte Volumen der miteingeschlossenen Luft war = 387,2 Ccm. Die nach Verlauf dieser Zeit ausgeführte Analyse der eingeschlossenen Luft ergab folgendes Resultat:

1) Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt = 29,13 Ccm.
2) Nach Zusatz von KOH = 28,85 „
3) Nach Zusatz von Pyrogallol = 24,33 „

Oder in Procenten: 0,98 CO_2, 15,49 O und 83,5 N. Verhältniss von O : N = 15,65 : 84,35 und daraus der Gesammtsauerstoffverbrauch = 19,747 Ccm. oder 0,02824 Grm. Nach der Gleichung $C_5H_4N_4O_3 + O$ berechnet, sollte die Sauerstoffabsorption 0,0278 Grm. betragen. Die alkalische Flüssigkeit enthielt keine Harnsäure mehr.

Aus unserem Versuche geht daher hervor, dass durch die Verabreichung pflanzensaurer oder kohlensaurer Alkalien bei der harnsauren Diathese, die Harnsäure nicht allein, wie schon Wöhler[1]) hervorgehoben, gelöst, sondern auch sofort und zwar schon durch den molekularen Sauerstoff oxydirt wird. —

Die Ergebnisse der bisher beschriebenen Versuche, so namentlich die Thatsache, dass aus Dextrose auch bei vollkommenem Luftausschluss Milchsäure entsteht, und die Eiweissstoffe vorzugsweise dann Sauerstoff absorbiren, wenn sie mit starkem Ueberschusse an Alkalihydrat bei der Bruttemperatur digerirt werden, brachten uns auf die Vermuthung, dass bei

---

[1]) Zeitschr. f. Physiol. von Tiedemann u. Treviranus. Bd. I, S. 315. Heidelberg 1825.

allen diesen Zersetzungen die Hydratationen das Primäre sind und dass gerade im Momente der Spaltung der Moleküle durch Alkali, wo die Affinitäten frei werden, die Absorption des molekularen Sauerstoffs geschieht. Die Versuche aber, die wir nach dieser Richtung hin angestellt haben, zeigten, dass diese Annahme ungerechtfertigt ist.

In unserer ersten Mittheilung[1]) haben wir beschrieben, dass 5 Grm. Harnsäure in 200 Ccm. 10proc. Kalilösung gelöst, schon nach fünftägiger Digestion an der Luft bei 40° vollständig zu Uroxansäure oxydirt wurden. Wir haben diesen Versuch sonst ganz caeteris paribus, jedoch mit Ausschluss der Luft, die durch Wasserstoff ersetzt wurde, wiederholt. Nach zehntägigem Stehen bei der Bruttemperatur, also nach doppelt so langer Zeit, wie an der Luft, wurde der Kolben geöffnet und es zeigte sich, dass die Harnsäure durchaus unverändert geblieben war. Alkali allein, bei fehlendem Sauerstoff vermag also Harnsäure nicht zu zersetzen.

Noch prägnanter sind die folgenden mit Eiweiss angestellten Versuche.

In ein Glasrohr, das an einem Ende kugelig ausgeblasen war, wurden 3 Grm. Eiweiss und 3 Grm. KOH in 30 Ccm. Wasser gelöst, hineingethan, sodann das andere Ende zu einem langen Capillarrohr ausgezogen, unter spitzem Winkel umgebogen und zugeschmolzen. Das Volumen der mit der alkalischen Eiweisslösung eingeschlossenen Luft reducirt war = 90,03 Ccm. Das Rohr wurde nunmehr 2,5 Stunde lang auf 100° erhitzt, hierauf nach dem Erkalten die Capillarspitze unter dem Quecksilbereudiometer abgebrochen und durch gelindes Erwärmen des kugeligen Endes, ein Theil der Luft in das Eudiometer übergefüllt. Das Gas hatte schwach ammoniakalischen Geruch. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung der Luft:

1) Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	=	23,55 Ccm.
2) Nach Zusatz von SO_4H_2	=	23,50 „
3) Nach Absorption des Sauerstoffs	=	20,24 „

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 503.

Oder in Procenten: 13,83 O, 85,9 N und 0,28 NH_3 und der Gesammtsauerstoffverbrauch = 6,7 Ccm.

Am nächsten Tage wurde die Spitze des Rohres von Neuem zugeschmolzen und 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die hierauf ausgeführte Analyse der eingeschlossenen Luft ergab folgende Zusammensetzung:

1)	Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	= 11,61 Ccm.
2)	Nach Zusatz von SO_4H_2	= 11,61 „
3)	Nach Absorption des Sauerstoffs	= 9,81 „

Das Verhältniss von O : N war demnach hier = 15,4 : 84,4 und der Gesammtsauerstoffverbrauch = 4,5 Ccm.

Es wurde nunmehr 1 Grm. Eiweiss mit 3 Grm. SO_4H_2, die in 5 Grm. Wasser gelöst waren, auf ganz gleiche Weise, wie in dem vorigen Versuch, 3 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Das Verhältniss von Schwefelsäure zu Eiweiss und die Verdünnung wurden absichtlich hier so genommen, um das Eiweiss in peptonartige Materien, Leucin und Tyrosin zu spalten. Die Analyse der mit eingeschlossenen Luft zeigte aber, dass jetzt kein Sauerstoff absorbirt wurde.

1)	Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	= 24,18 Ccm.
2)	Nach Zusatz von KOH	= 23,96 „
3)	Nach Zusatz von Pyrogallol	= 18,99 „

Oder in Procenten: 20,55 O, 78,53 N und 0,91 CO_2. Das Verhältniss von O : N = 20,74 : 79,26.

Wir haben den Versuch noch einmal wiederholt und das gleiche Eiweiss mit Schwefelsäure 3 Stunden lang in zugeschmolzenem Rohre auf 110°—120° mit Luft erhitzt. Die Analyse der miterhitzten Luft zeigte aber, dass sie ganz normale Zusammensetzung hatte. Auch für die Sauerstoffabsorption der Eiweisslösungen ist die Hydratation nicht das Primäre; indem bei der Zersetzung des Eiweisses durch Schwefelsäure kein Sauerstoff absorbirt wird.

Das Gleiche findet statt, wenn Eiweiss durch das lösliche Pankreasferment in Peptone, Leucin und Tyrosin gespalten wird. Die Versuche mit den Fermenten, wo die Fermentlösung nicht erhitzt werden darf und doch der Aus-

schluss der Spaltpilze eine wesentliche Bedingung ist, sind ziemlich difficil. Zwei käufliche Trypsinpräparate, von denen durch Vorversuche constatirt wurde, dass sie Eiweiss lösen, wurden zu Fibrin, das durch Kochen mit Wasser sterilisirt war, in Pulverform zugesetzt. In beiden Fällen wurde nach 24 Stunden das Fibrin gelöst. Die Lösungen enthielten aber Spaltpilze und rochen nach Indol. Wahrscheinlich enthielt das Trypsinpulver vereinzelte Spaltpilzkeime. Wir haben uns daher selbst, nach der kürzlich erschienenen Vorschrift von Loew, das lösliche Pankreasferment dargestellt.

10 Grm. feuchtes, zerkleinertes Fibrin wurden eine Stunde lang mit Wasser gekocht. Nach dem Erkalten wurden zu dem Fibrin 0,26 Grm. frisch dargestelltes Löw'sches Pankreatin, das vorher in 20 Ccm. ausgekochtem Wasser gelöst und filtrirt war, und einige Milligramme Soda zugesetzt. Sodann haben wir die Spitze des Ableitungsrohres zugeschmolzen und den Kolben im Wasserbade bei 40° stehen gelassen.

Das reducirte Volum der mit eingeschlossenen Luft war = 208,7 Ccm. Schon nach dreistündiger Digestion löste sich das Fibrin sichtlich. Nach achtzehnstündigem Stehen, wo das Fibrin bis auf ganz geringen Rest gelöst war, wurde der Versuch unterbrochen und die eingeschlossene Luft analysirt.

1) Volum der Luft auf 0° T., 760 Mm. Bar. und Trockne reducirt	=	30,46 Ccm.
2) Nach Absorption der Kohlensäure	=	29,64 „
3) Nach Absorption des Sauerstoffs	=	23,42 „

Oder in Procenten: 20,41 O, 76,86 N und 2,72 CO_2.

Das Verhältniss von O : N ist = 20,9 : 79,1. Demnach nicht die geringste Sauerstoffabsorption. Die Kohlensäure der eingeschlossenen Luft kann sehr wohl von der zugesetzten Soda herrühren, indem das Löw'sche Ferment sauer reagirt. Eine Stickstoffbildung beim Auflösen des Fibrins hat nicht stattgefunden, da sonst das Verhältniss von O : N ein anderes hätte werden müssen. Wir brauchen kaum zu bemerken, dass diese Lösung keine Mikroorganismen enthielt.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Oxydation organischer Verbindungen in alkalischer Lösung bei

der Bruttemperatur durch den molekularen Sauerstoff lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Alle die Körper, mit denen wir experimentirten, absorbiren in alkalischer Lösung mehr oder weniger atmosphärischen Sauerstoff und zwar ist die Absorption abhängig:
   a) von der molekularen Structur der betreffenden Substanz,
   b) von dem relativen Alkaligehalt und der Concentration der Lösung,
   c) von der Dauer der Einwirkung.
2) Die Menge des absorbirten Sauerstoffs erreicht ein bestimmtes Maximum, das bei längerer Einwirkung nicht überschritten wird; auch wenn die entstandenen Produkte noch weiterer Oxydation fähig sind. So absorbirte die Dextrose nur 14,7 % die Harnsäure nur 9 % ihres Gewichts an Sauerstoff — die Verbrennung durch den molekularen Sauerstoff ist nie eine vollständige.
3) Einzelne organische Verbindungen, wie z. B. Dextrose und Eiweiss, werden gleichzeitig durch das Alkali durch Hydratation zersetzt, doch ist die Hydratation nicht das Primäre und Nothwendige. Die Sauerstoffabsorption ist von der Hydratation unabhängig.

Die Oxydationen durch den molekularen Sauerstoff verlaufen äusserst langsam, namentlich wenn das Alkali nicht als Hydroxyd, sondern als Carbonat und in solcher Verdünnung, wie im Thierkörper, angewendet wird. Um z. B. 1 Grm. Dextrose vollkommen zu CO_2 und H_2O zu verbrennen, bedarf es 1,288 Grm. Sauerstoff. Da nun bei einem Gehalt an Alkalicarbonat, wie er im Thierkörper ist (0,25 %), der Zucker innerhalb 15 Tage nur 0,12028 Grm. Sauerstoff absorbirte, so würde es 160 Tage bedürfen, damit so viel Sauerstoff absorbirt werde, als es für die vollständige Oxydation des Zuckers nöthig ist. Noch längere Zeitdauer ergiebt eine ähnliche Berechnung für das Eiweiss. Bei einem Gehalte von 0,5 % CO_3Na_2 absorbirte die 1proc. Eiweisslösung innerhalb 7 Tage 0,02478 Grm. Sauerstoff. Um 1 Grm. Lieberkühn'sches Eiweiss von der Zusammensetzung: $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$

in Harnstoff, Kohlensäure, Wasser und Schwefelsäure nach der Gleichung: $C_{72} H_{112} N_{18} SO_{22} + O_{156} = (CO N_2 H_4)_9 + 38(H_2O) + 63(CO_2) + SO_3$ überzuführen, bedarf es für je 1 Grm. Eiweiss 1,03 Grm. Sauerstoff, wozu nach dem obigen Ansatze eine Zeit von 291 Tagen erforderlich wäre. Mit dieser äusserst langsamen Oxydation verglichen, ist die für die Oxydation von 1,82 Grm. Lophin zu benzoësaurem Ammoniak erforderliche Zeit von 20 Tagen noch verhältnissmässig kurz zu nennen. Um zu zeigen, welch verschwindend kleiner Menge einer phosphorescirenden Substanz und des Sauerstoffs es bedarf, um zu leuchten, hat Radziszewski[1]) 1,82 Grm. Lophin in 25 Ccm. concentrirter alkoholischer Kalilösung gelöst, worauf sie 20 volle Tage und Nächte in ihrer ganzen Masse leuchtete. Um die 25 Ccm. Flüssigkeit leuchtend zu erhalten, waren danach für je eine Stunde 0,00379 Grm. Lophin und 0,000607 Grm. Sauerstoff erforderlich.

Derartige Berechnungen haben vorwiegend deshalb Interesse, weil sie zeigen, auf wie äusserst langsamer Oxydation die physiologische Phosphorescenz beruht. Sie zeigen aber auch, dass zur Erklärung der energischen Sauerstoffabsorption in den lebendigen Geweben noch andere chemische Vorgänge in Betracht gezogen werden müssen. Man kann, und mit Recht, einwenden, dass im Thierkörper bei der grossen absorbirenden Oberfläche und der Bewegung des Blutes in den Capillaren die Absorption des molekularen Sauerstoffs in den dextrose-, eiweiss- und alkalihaltigen Geweben eine viel raschere sein muss, als wie in unseren Versuchen in verschlossenen Kolben, die nur von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wurden. Wir sind auch der Ansicht, dass ähnlich wie eine 0,5 proc. Dextrose + 0,25 % Sodalösung bei der Bruttemperatur Sauerstoff absorbirt, die Gewebssäfte des Thierkörpers bei gleichem Zucker- und Sodagehalt mit gleicher oder noch grösserer Intensität den molekularen Sauerstoff absorbiren müssen. Mit dieser Thatsache muss bei allen ferneren Untersuchungen über physiologische Verbrennung gerechnet werden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 203, 331.

Viele organische Materien aber, von denen wir sicher wissen, dass sie im Thierkörper vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrennen, werden in alkalischer Lösung an der Luft nicht weiter oxydirt. Die aus dem Zucker entstandene Milchsäure wird in alkalischer Lösung bei der Bruttemperatur nicht verändert. Glykocoll, Leucin, Oelsäure absorbiren bei einem Sodagehalt von 0,25 % nach monatelangem Stehen kaum nennbare Mengen Sauerstoff, im Thierkörper werden sie dagegen in wenigen Stunden zu Kohlensäure und Wasser, resp. Harnstoff umgewandelt.

Die von verschiedenen Chemikern wiederholt gemachte Beobachtung, dass die meisten Verbindungen, die schon durch den Luftsauerstoff oxydirt werden, gleichzeitig auch das Sauerstoffmolekül in seine Atome spalten, veranlasste uns, zu prüfen, ob bei der Oxydation des Zuckers und der Harnsäure in alkalischer Lösung das Auftreten des atomistischen Sauerstoffs sich würde nachweisen lassen.

Da Benzol durch Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon, welche beide bei Gegenwart oxydabler Materien atomistischen Sauerstoff abspalten — $H_2O_2 = H_2O + O$ und $O_3 = O_2 + O$ — zu Phenol oxydirt wird und minimale Mengen des letzteren durch Brom leicht nachzuweisen sind, so haben wir die Oxydation des Benzols als Reagens auf atomistischen Sauerstoff benutzt.

10 Grm. Traubenzucker wurden in 200 Ccm. 10 proc. Kalilösung gelöst und mit einigen Grammen reinen Benzols bei der Bruttemperatur unter häufigem Umschütteln an der Luft stehen gelassen. Nach 2 Tagen, wo der Zucker verschwunden war, wurde die Lösung auf dem Wasserbade verdunstet, der alkalische Rückstand mit Aether geschüttelt, die abgegossene ätherische Lösung nach Verjagung des Aethers und des Benzols mit SO_4H_2 angesäuert und aus kleiner Retorte destillirt. In dem Destillate war durch Brom kein Phenol nachweisbar.

Das gleiche negative Resultat erhielten wir, als Harnsäure und Benzol mit Alkalihydrat bei der Bruttemperatur bis zum Verschwinden der ersteren digerirt wurden. Wohl aber konnten wir die Oxydation des Benzols zu Phenol con-

statiren, als wir Benzol mit schwefelsaurem Eisenoxydul oder Kupferoxydul bei der Bruttemperatur an der Luft stehen liessen. Namentlich bei der Oxydation des Kupferoxyduls in saurer Lösung findet reichliche Phenolbildung satt. Als wir frisch gefälltes Kupferoxydul mit einigen Grammen Benzol und verdünnter Salzsäure 6 Tage lang bei 40° digerirten und von Zeit zu Zeit verdünnte Salzsäure hinzusetzten, erhielten wir so viel Tribromphenol, dass man damit wohl Elementaranalysen hätte ausführen können. Offenbar entsteht hier, wie diess aus den kürzlich publicirten interessanten Versuchen Traube's[1]) hervorgeht, zuerst Wasserstoffsuperoxyd, durch welches Benzol, wie Leeds[2]) zeigte, zu Phenol oxydirt wird.

Da C. F. Kingzett[3]) bezweifelt, dass die von Leeds erhaltene Substanz wirklich Tribromphenol war, so wollen wir hervorheben, dass die bei der Oxydation des Benzols mittelst Kupferoxyduls erhaltene Substanz zweifellos Phenol ist. Das erhaltene, nach Phenol riechende Destillat färbt sich mit Eisenchlorid violett. Der durch Bromwasser entstandene Niederschlag löste sich beim Umschütteln leicht in Alkalien und wurde durch Salzsäure unverändert aus der Lösung gefällt. Eine andere, weniger empfindliche (als die mit Brom), aber für Phenol sehr charakteristische Reaction ist die Aurinbildung beim Erwärmen von Phenol und Salicyl- oder Paraoxybenzaldehyd mit concentrirte SO_4H_2. 1 Ccm. wässriger Phenollösung, die kaum noch durch Eisenchlorid gefärbt wird, mit einigen Körnchen Paraoxybenzaldehyd versetzt, erwärmt sich beim Vermischen mit dem gleichen Volum conc. Schwefelsäure hinreichend, um Aurin zu bilden. Die Lösung färbt sich gelb, welche Färbung nach Uebersättigen mit Alkali schön rosa wird. Auch diese Reaction gab das, durch Oxydation des Benzols mit Kupferoxydul erhaltene Phenol in ausgezeichneter Weise. Wie einer von uns gemeinschaftlich mit Giacosa schon früher gezeigt hat[4]),

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **1882**, S. 667.

[2]) Das. **1881**, S. 975.

[3]) Chem. News **44**, 229.

[4]) Zeitschr. f. phys. Chemie **4**, 325.

wird Benzol im Thierkörper nicht allein zu Phenol, sondern auch zu Brenzcatechin und Hydrochinon oxydirt. Sehr wahrscheinlich entstehen diese Substanzen neben dem Phenol in minimalen Mengen auch bei der Oxydation des Benzols durch Wasserstoffsuperoxyd, wodurch dann durch Zusatz von Brom nicht allein das Tribromphenol, sondern auch die Bromsubstitutionsproducte der Dioxyphenole entstehen.

Der Ort der Oxydationsprocesse im Thierkörper ist die lebendige protoplasmahaltige Zelle. Wir haben gezeigt, dass von den in den todten Zellen aufgefundenen Materien, wie Eiweiss, Dextrose, Fett und Lecithin, keine als solche, sondern nur vermöge des Alkali molekularen Sauerstoff absorbirt; auch scheint bei der Oxydation dieser Materien durch O_2 in alkalischer Lösung kein atomistischer Sauerstoff anfzutreten. Da durch zahlreiche Versuche erwiesen ist, dass das lebendige protoplasmatische Eiweiss Sauerstoff energisch absorbirt, so ist vor Allem in dem molekularen Bau derselben die Ursache seiner starken Affinität zu Sauerstoff zu suchen.

Es hat auch nicht an Vergleichen und Hypothesen gefehlt, um den Gegensatz zwischen dem beweglichen, lebendigen und dem inerten todten Protoplasmaeiweiss zu erklären. Es ist namentlich die Aldehydgruppe = CHO in organischen Verbindungen, die ohne Zweifel in zwei wesentlichen Punkten mit dem lebendigen Protoplasma übereinstimmt. Es ist dies: 1) die Oxydationsfähigkeit schon durch den molekularen Sauerstoff, wobei auch atomistischer Sauerstoff entstehen kann[1]) und 2) die Leichtigkeit, mit welcher mittelst der Aldehydgruppe Condensationen entstehen. Loew und Bokorny[2]) haben daher auch direct ausgesprochen, dass der Unterschied zwischen dem lebendigen und todten Protoplasma in der Anwesenheit, respective in dem Nichtvorhandensein, der Aldehydgruppen besteht.

Wir sind nicht der Meinung, dass die Sache so einfach

[1]) Nach Radenowitsch (Ber. Berl. chem. Ges. 1873, S. 1208) entsteht bei langsamer Oxydation von Benzaldehyd an der Luft auch Wasserstoffsuperoxyd.

[2]) Die chemische Ursache des Lebens. München 1881.



und die Analogie zwischen Aldehyden und lebendigem, protoplasmatischen Eiweiss eine so vollkommene ist, als diess Loew und Bokorny anzunehmen scheinen. Ein wesentliches und charakteristisches Merkmal des lebendigen Protoplasma ist, dass es ohne Sauerstoff nicht existiren kann, während Aldehyde ihre Natur und Eigenschaften nicht im mindesten bei Ausschluss von Sauerstoff verändern. In völlig sauerstofffreien Medien können die spontanen Protoplasmabewegungen nur kurze Zeit, höchstens einige Stunden fortdauern. Kühne verdrängte in der feuchten Kammer die atmosphärische Luft durch gereinigten Wasserstoff. Süsswasseramöben lagen nach mehr als 24 Minuten langem Durchleiten des Gases völlig regungslos am Boden des Tropfens. Plasmodien von Myxomyceten, ebenso das Protoplasma von Tradescantiahaaren zeigten erst nach mehrstündigem Ueberleiten von H keine Bewegungen mehr, die aber schon wenige Minuten nach Luftzutritt wieder in vollem Gang waren. Noch nach 24stündigem Wasserstoffstillstand war Wiederbelebung von Plasmodien durch Luft möglich. — Contractile Zellen aus den Lymphsäcken des Frosches fand Engelmann erst nach zweistündigem Durchleiten von reinstem H durch die hermetisch schliessende feuchte Kammer bewegungslos, dabei meist kugelig. Ebenso Süsswasseramöben. Auch für verschiedene Arten von Flimmerzellen wurde das Sauerstoffbedürfniss von Engelmann nachgewiesen. Bei sehr langem Aufenthalt in reinem Wasserstoff stirbt das Protoplasma ab, meist unter Trübung, Vacuolenbildung, endlich Zerfall.[1])

Wir halten dafür, dass eben diese fortdauernde Umsetzung zwischen dem molekularen Sauerstoff und den Atomen im Molekül des Plasmas das charakteristische Merkmal des lebendigen, thierischen Protoplasmas ist. Möglich, dass in demselben gleichzeitig noch andere chemische Prozesse, wie Condensationen oder Hydratationen stattfinden und dass, wenn die dadurch entstandenen Produkte bei Ausschluss von Sauerstoff nicht wegoxydirt und als CO_2 entfernt werden,

---

[1]) Siehe hierüber Th. W. Engelmann, Physiologie der Protoplasma- und Flimmerbewegung in Hermann's Handb. d. Physiologie 1, 362 u. 400.

dies die Ursache des Absterbens des Protoplasma ist. Sicher ist es, dass wenn das thierische Plasma zu athmen aufhört, es in kürzerer oder längerer Zeit in den inerten oder todten Zustand übergeht. Ob das lebendige Plasma einzig und allein aus einem labilen Eiweissmolekül, also einem einzigen chemischen Individuum besteht, oder ob die Mitbetheiligung der anderen in jeder Zelle constant vorkommenden Substanzen, wie Lecithin, Fett, unorganische Materien u. s. w. an den chemischem Umsetzungen zum Leben unerlässlich ist, diess bleibt wohl noch längere Zeit eine offene Frage.

Wir haben oben die Nothwendigkeit des Sauerstoffs zum Leben der thierischen Zelle besonders hervorgehoben, weil uns Zellen bekannt sind, die auch bei völligem Sauerstoffausschluss leben können. Es sind diess die alkoholische Gährung bewirkende Hefe und die anaërobien Formen der Spaltpilze. Wohl bilden diese einzelligen Organismen Kohlensäure wie das lebendige Plasma der Thiere. Sie entnehmen aber den zur Oxydation nöthigen Sauerstoff, wenn ihnen kein atmosphärischer zu Gebote steht, entweder der Nährsubstanz selber, oder sie zerlegen das Wasser in Wasserstoff und Hydroxyl. Auch gewisse pflanzliche Zellen können für kurze Zeit des Sauerstoffes entbehren, ohne sofort abzusterben, wie diess aus den bekannten Versuchen von Bellamy und Lechartrier hervorgeht; wonach frische Früchte bei Sauerstoffausschluss in einer Kohlensäureatmosphäre, ähnlich wie die Hefe aus Zucker, Alkohol bilden. Dass auch das thierische Plasma bei Sauerstoffmangel und namentlich bei niedrigen Temperaturen nicht sofort abstirbt, geht aus den Versuchen Pflüger's hervor, wonach Frösche bei absolutem Sauerstoffmangel viele Stunden lang leben können und gleichzeitig Kohlensäure ausscheiden. Aber wie die oben citirten Versuche Kühne's und Engelmann's zeigen, ist das Plasma der thierischen Zellen bei Ausschluss des Sauerstoffes für die Länge nicht lebensfähig und darin besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Leben der anaërobien Spaltpilze und dem der thierischen Zellen.

Hoppe-Seyler hat den unglücklichen Versuch gemacht die Lebenserscheinungen höherer Thiere durch die Fäulniss

zu erklären. Nach ihm „soll (!) die Art der chemischen Processe bei der Fäulniss und im Leben (scl. der Thiere) übereinstimmen. Die Oxydationen in den Geweben kommen dadurch zu Stande, dass in den lebendigen Zellen Wasserstoff gebildet wird. Aber nur wo kein Sauerstoff dazutritt, findet Wasserstoffentwickelung statt. Bei hinreichendem Sauerstoffzutritt wird kein Wasserstoff frei, sondern er setzt sich mit dem molekularen Sauerstoff zu Wasser und atomistischem Sauerstoff um ($H_2 + O_2 = H_2O + O$), welcher letztere die Oxydationen bewirkt."

Wäre die Hypothese Hoppe-Seyler's richtig, so müsste consequenterweise bei fehlendem Sauerstoff, ähnlich wie in den Lebensprozessen der Spaltpilze, auch in den Zellen der Thiere Wasserstoff frei werden. Diess ist aber nicht der Fall. Wie die eben erwähnten Versuche Pflüger's[1]) zeigen, können Frösche bei niedrigerer Temperatur viele Stunden ohne jeden Sauerstoff leben, wobei sie Kohlensäure ausscheiden, aber von freiwerdendem Wasserstoff geschieht bei Pflüger keine Erwähnung. Valentin[2]) liess Frösche im abgeschlossenen Behälter mit der 5—6½ fachen Luftmenge ihres Rauminhalts längere Zeit bei Zimmertemperatur verweilen. In einem Versuche verzehrte der Frosch nach 29 Stunden fast allen Sauerstoff, so dass die Endluft nur 1,21 Vol. % Sauerstoff und 17,01 Vol. % Kohlensäure enthielt. Diese Luft enthielt aber keine Kohlenwasserstoffe oder Wasserstoff, auf die besonders geachtet wurde.

Dass aber Organismen wie Mykoderma aceti, Schimmelpilze u. s. w., welche in stark sauren Nährlösungen leben und gerade sehr intensive Oxydationen bewirken, nascirenden Wasserstoff bilden sollten, hält selbst Hoppe-Seyler[3]) für unwahrscheinlich und auch er sieht sich zu der Annahme genöthigt, dass diese Organismen „noch andere Spaltungsprodukte bilden müssen, die den Sauerstoff zu activiren vermögen."

Die Fäulniss ist nur eins der mannichfachen Mittel und

[1]) Pflüger's Archiv 10, 251.
[2]) Zeitschr. f. Biologie (1878) 14, 390.
[3]) Dessen physiologische Chemie, S. 985.



Wege, die den verschiedenen Formen des lebendigen Protoplasma's, Oxydationen zu bewirken, zu Gebote stehen. Wir wiederholen, es ist ungerechtfertigt, die chemischen Prozesse in den verschiedensten Zellen des Pflanzen- und Thierkörpers nach dem einzigen Muster der Lebenserscheinungen der Fäulnissbacterien modelliren zu wollen.[1])

Aus allem Vorhergehenden resultirt, dass die Function der die Oxydation bewirkenden Zellen zunächst darin besteht, sehr leicht oxydirbare, stark reducirende Materien zu bilden, unter welchen, wenn nicht als die einzige, so doch als die hauptsächlichste, das aus labilem Eiweissmolekül bestehende Plasma zu betrachten ist. Dieses Eiweissmolekül muss ebenso wie etwa Kupferoxydul oder Benzaldehyd schon durch molekularen Sauerstoff oxydirbar sein und gleichzeitig atomistischen Sauerstoff abspalten, wodurch im Zellinhalt vorhandene, durch molekularen Sauerstoff nicht verbrennbare

[1]) In seinem Handbuch der physiol. Chemie S. 994 sagt Hoppe-Seyler von mir, dass ich den Gährungswasserstoff als einen anders wirkenden Körper, als den chemischen Wasserstoff ansehe. Der von Hoppe-Seyler herangezogene Passus lautet wörtlich: „Dass der fermentative Wasserstoff reducirend wirke, ist mir wohl bekannt. Nur bin ich mit Fitz einverstanden, dass es nicht richtig ist, dem Gährungswasserstoff so weitgehende Reductionswirkungen zuzuschreiben, wie dies von gewisser Seite geschieht." (Dies. Journ. [2] 23, 94.)

Jeder Leser wird einsehen, dass ich hiermit nur die Wirkungsenergie des Gährungswasserstoffes im Vergleich zu der bei anderen chemischen Processen entstehenden Wasserstoffs nicht gleichgestellt wissen will; denn es ist jedem einigermaassen routinirten Chemiker bekannt, dass viele Substanzen, welche z. B. nascirender Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure reducirt, durch nascirenden Wasserstoff aus Natriumamalgam nicht angegriffen werden. Diese Thatsache sucht Tommasi (Moniteur scientif. [3] 8, 829) dadurch zu erklären, dass je nach der Substanz, aus welcher nascirender Wasserstoff entwickelt wird, gleichzeitig Wärmewirkungen stattfinden, welche dem entwickelten Wasserstoff eine grössere oder geringere Anzahl von Calorien verleihen. Trotz Hoppe-Seyler bleibt die Thatsache bestehen, dass der nascirende Wasserstoff je nach dem Material, woraus er entwickelt wird, verschiedene Reductionsenergie hat; und sein emphatischer Ausspruch: „Nencki stellt sich auf einen Standpunkt, der in Deutschland durch die schönen Arbeiten von Wöhler und Liebig schon vor vierzig Jahren überwunden wurde," ist daher ungerechtfertigt und wohl nicht bona fide für den der Sache unkundigen Leser berechnet. Nencki.

Substanzen, ähnlich wie in dem Versuche mit Kupferoxydul das Benzol zu Phenol, oxydirt werden. Ausser den Aldehyden können wir in der organischen Chemie eine Reihe von Substanzen, welche ebenso leicht oder noch leichter durch den molekularen Sauerstoff oxydirt werden, so z. B. die mehratomigen Phenole und namentlich die Leukoverbindungen der zahlreichen Farbstoffe. Alle diese Oxydationen verlaufen viel rascher in alkalischer Lösung und zweifellos ist die Gegenwart des Alkali für die Oxydation in thierischen Zellen nothwendig, wie dies schon aus den bekannten Untersuchungen Wöhler's[1]) hervorgeht. Pflanzensäuren, als solche dem menschlichen oder thierischen Organismus zugeführt, gehen zum grössten Theil unverändert in den Harn über, während die gleichen Säuren, in Form ihrer Alkalisalze verabreicht, zu kohlensaurem Alkali verbrannt werden. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte J. Munk[2]) in seinen Versuchen über die Oxydationen bei den Herbivoren. Wird beim Pferd durch Zufuhr anorganischer Säuren die Alkalescenz des Blutes und der Gewebe so weit herabgedrückt, dass es, wie beim Carnivoren, zur Ausscheidung sauren Harns kommt, so wird vom eingeführten Phenol kaum $^3/_4$ so viel oxydirt, als sonst in der Norm. Wie Loew[3]) mit Recht hervorhebt, dürfte die Kenntniss der bis jetzt noch nicht dargestellten Aldehyde von Amidosäuren von grossem Werthe für die Beurtheilung der molekularen Structur des lebendigen Protoplasmas werden. Voraussichtlich sind sie in freiem Zustande nicht existenzfähig, indem sie im Entstehungszustande durch Anhydridbildung und Condensation in complexere Moleküle übergehen werden. Schon die Amidoketone der Fettreihe scheinen nicht darstellbar zu sein. Die sogenannten Nitrosoacetone von V. Meyer[4]), mit nascirendem Wasserstoff behandelt, gehen nicht in die Amidoketone, sondern unter Verdoppelung des Moleküls, in die

---

[1]) Zeitschr. f. Physiol. von Tiedemann u. Treviranus **1**, 138.

[2]) J. Munk, Verhandlungen der physiologischen Gesellschaft zu Berlin. 17. August 1881.

[3]) Die chemische Ursache des Lebens, S. 5.

[4]) Ber. Berl. chem. Ges. **1882**, S. 1047 u. 1165.

„Ketine“ über. Dagegen sind in der aromatischen Reihe das Amidoacetophenon, das Amidopropiophenon und Amidoresacetophenon in freiem Zustande bekannt. Viel mehr Aussicht auf Erfolg dürften Versuche zur Darstellung solcher Amidoaldehyde haben, in welchen der eine oder die beiden Wasserstoffe des Amids durch Säure- oder Alkoholradikale ersetzt sind.

Wie man sieht, sind die zu beantwortenden Fragen zunächst von den Fortschritten der Chemie abhängig, so von der Auffindung neuer, durch molekularen Sauerstoff oxydirbarer Materien, von der genauen Erkenntniss der dabei stattfindenden Umsetzungen, sowie von der Erforschung der Art und Weise, wie das Eiweissmolekül aus seinen nächsten Spaltungsprodukten aufgebaut ist. Bis wir den Oxydationsmechanismus in einer thierischen Zelle durch eine einfache Umsetzungsgleichung präcisiren können, müssen alle diese schwierigen Vorfragen auf dem Wege der chemischen Experimente beantwortet werden. Allein Vieles die physiologische Oxydation betreffende ist durch die Arbeiten früherer Forscher aufgeklärt worden und auch die Erkenntniss der noch zu erledigenden Fragen ist schon ein halber Erfolg. *Ἐστι δὲ τοῖς εὐπορῆσαι βουλομένοις προὔργου τὸ διαπορῆσαι καλῶς· ἡ γὰρ ὕστερον εὐπορία λύσις τῶν πρότερον ἀπορουμένων ἐστί, λύειν δ᾽ οὐκ ἔστιν αγνοοῦντας τὸν δεσμόν.*“ (Est autem operae pretium aliquid facultatis habere volentibus, bene dubitare. Nam posterior facultas, solutio eorum est quae ante dubitata fuerunt: solvere autem non est, quum nodus ignoretur. Aristoteles. Metaphysicorum lib. II, cap. I.)

II.

Es konnte nicht fehlen, dass im Laufe dieser Untersuchungen unsere Aufmerksamkeit auf die merkwürdige Störung im menschlichen Stoffwechsel gelenkt wurde, bei welcher fast die gesammte Menge der eingeführten Kohlehydrate nicht verbrannt, sondern unverändert durch den Harn ausgeschieden wird — wir meinen die Zuckerharnruhr. Die uns als Nahrung dienenden Kohlehydrate werden durch die Verdauungssäfte zum grössten Theil in Dextrose übergeführt.

Da wir gefunden haben, dass schon bei einem Gehalt an Alkalicarbonat von 0,25 die Dextrose, wenn auch langsam, durch den Luftsauerstoff oxydirt wird und die Intensität der Oxydation mit steigendem Alkaligehalt zunimmt, so war es von Interesse, zu erfahren, wie bei möglichst gleichmässiger Nahrung und gleichzeitig gesteigertem Alkaligehalt der Gewebe die Zuckerausscheidung beim Diabetes sich gestalten wird. Nach den Versuchen Wöhler's werden pflanzensaure Alkalien zu kohlensauren oxydirt, wesshalb auch der darauf hin gelassene Harn Alkalicarbonate enthält und alkalisch reagirt. Da von den Kranken pflanzensaure Alkalien viel besser als kohlensaure vertragen werden, so haben wir in mehreren Fällen von Diabetes die Zuckerausscheidung nach Gebrauch von citronensaurem Natron untersucht. Das Ergebniss war, dass in Fällen von schwerem Diabetes ohne anderweitige Complicationen bei gemischter Kost das citronensaure Alkali keinen Einfluss auf die Zuckerausscheidung hat. Gleichzeitig sahen wir aber, dass die 24stündige Harnmenge der Patientin, an der wir diese Untersuchungen angestellt haben, constant sauer reagirte, trotzdem sie täglich 20 Grm. neutrales citronensaures Natron in refracta dosi erhielt. Unsere erste Vermuthung war, dass die Diabetiker pflanzensaure Alkalien, ebenso wie die Dextrose, nicht zu oxydiren vermögen und desshalb das unverändert in den Harn übergehende pflanzensaure Alkali die normale saure Reaction des Harns nicht verändert. Die Kranke erhielt hierauf 20 Grm. doppeltkohlensaures Natron täglich. Der Harn wurde alkalisch, aber die ausgeschiedene Zuckermenge wurde kaum merklich vermindert. Es wird dies am besten illustrirt durch die Mittheilung der erhaltenen Zahlen in einem Falle von schwerem Diabetes.

Die Patientin M. P., ein 16jähriges Mädchen, ist vor $3^1/_2$ Monaten erkrankt. Der quälende Durst und die Polyurie veranlassten sie, ärztliche Hülfe zu suchen, worauf sie in die hiesige medicinische Klinik aufgenommen wurde. Die Untersuchung der Kranken ergab, dass sie an der schweren Form der Diabetes litt, jedoch ohne jedwede Complication. Der stark zuckerhaltige Harn der Kranken färbte sich mit Eisen-

chlorid intensiv roth und wir haben später daraus auch Aceton dargestellt. Die Kranke wurde zunächst auf gemischte Kost gesetzt und die täglich ausgeschiedene Zuckermenge mittelst eines Wild'schen Polaristrobometers bestimmt.

Versuchstag.	Harn in 24 Stdn.	Zucker in Prc.	Zucker in 24 Stdn.	Bemerkungen.
1	4300 Ccm.	9,92 %	426,5 Grm.	Reaction des Harnes sauer, stark rothe Färbung durch Eisenchlorid.
2	5800 „	8,92 „	517,8 „	
3	5900 „	8,63 „	509,1 „	
4	5500 „	8,82 „	485,5 „	
5	5500 „	8,72 „	480,1 „	

20 Grm. citronensaures Natrium pro Tag.

Versuchstag.	Harn in 24 Stdn.	Zucker in Prc.	Zucker in 24 Stdn.	Bemerkungen.
6	6400 Ccm.	8,43 %	539,6 Grm.	Die 24stündige Harnmenge reagirt sauer, stark rothe Färbung durch Eisenchlorid. Durch Destillation des Harnes wurde Aceton erhalten.
7	6600 „	8,33 „	549,9 „	
8	7800 „	7,93 „	619,0 „	
9	6900 „	8,53 „	503,3 „	
10	7000 „	7,93 „	555,5 „	
11	7900 „	7,44 „	588,7 „	
12	7000 „	7,73 „	541,6 „	

20 Grm. saures kohlensaures Natrium pro Tag.

Versuchstag.	Harn in 24 Stdn.	Zucker in Prc.	Zucker in 24 Stdn.	Bemerkungen.
13	6500 Ccm.	7,53 %	490,0 Grm.	Reaction schwach alkalisch der Alkaligehalt des Harnes wurde an d. vier Tagen durch Titration mit Normalweinsäure bestimmt u. schwankte zwischen 4,57 Grm. bis 5,36 Grm. CO_3Na_2 pro Tag.
14	6800 „	7,14 „	485,6 „	
15	6400 „	7,34 „	469,8 „	
16	7300 „	7,14 „	521,3 „	

Um zunächst zu ermitteln, ob von den Diabetikern pflanzensaure Alkalien verbrannt oder unverändert ausgeschieden werden, wurden der Kranken nach zweitägiger Pause, während welcher der Harn seine normale saure Reaction annahm, 20 Grm. gährungsmilchsaures Natrium pro die und zwar in 2 Portionen zu 10 Grm. morgens und mittags verabreicht. Wir haben die Milchsäure der Citronensäure vorgezogen, weil sie viel leichter als die letztere aus dem Harn zu isoliren war und nach Lehmann[1]) die Milchsäure sich genau so wie die Pflanzensäure im Organismus verhält. Auf den Genuss von 2 Drachmen milchsauren Natriums fand Lehmann den Harn schon nach 2 Stunden alkalisch. Ferner

[1]) Wagner's Handwörterbuch der Physiologie. Braunschweig 1844. Bd. 2, S. 13.

injicirte er einem Hunde in die V. jugularis eine Drachme milchsaures Kali und fand nach einer Stunde den Harn dieses Hundes bereits alkalisch. Auch jetzt, nach Gebrauch von 20 Grm. milchsauren Natron reagirte der in 24 Stunden geleerte, zusammengemischte Harn der Patientin sauer. Wir hatten hier die Vorsicht, den unmittelbar nach Gebrauch des milchsauren Salzes in den ersten 3—4 Stunden gelassenen Harn auf seine Reaction zu prüfen. Diese Harnportionen waren nun stets alkalisch; aber der schon in der 6.—9. Stunde gelassene Harn reagirte wieder sauer. Durch Verabreichung von pflanzensauren Alkalien wird also der Harn bei Diabetikern, ähnlich wie bei Gesunden, alkalisch gemacht und die kurze Dauer der Alkalescenz würde eher für eine gesteigerte Intensität der Oxydation sprechen. Wir haben trotzdem den Harn von 4 Tagen, nachdem die Kranke 80 Grm. milchsaures Natron erhalten hatte, auf Milchsäure untersucht. Der Harn wurde auf vielen Schalen rasch zu Syrup verdunstet, der Rückstand mit SO_4H_2 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge hinterliessen nach Abdestilliren des Aethers einen syrupigen Rückstand, der nach Zusatz von wenig Wasser krystallinisch erstarrte. Die Krystalle waren Hippursäure und wogen nach dem Trocknen 2,6 Grm. Die von den Krystallen abfiltrirte Mutterlauge wurde mit kohlensaurem Blei gekocht, filtrirt und zur Trockne verdunstet. Der jetzt erhaltene Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat von Schwefelblei mit Zinkhydroxyd gekocht. Die von überschüssigem Zinkoxyd filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdunstet, hinterliess einen minimalen Rückstand, aus dem sich beim Stehen über SO_4H_2 eine unwägbare Menge glänzender, tafelförmiger Kryställchen abgeschieden hat; allem Anscheine nach hippursaures Zink. Milchsäure war in dem Harne nicht vorhanden und der Diabetiker verbrennt demnach ebenso wie der Gesunde, pflanzensaure zu kohlensauren Alkalien. Wir haben die interessante Thatsache, dass beim Diabetes die Intensität der Oxydationsprozesse nicht im mindesten herabgesetzt ist, noch auf eine andere Weise bestätigen können. In einer vor Kurzem von einem von

uns[1]) publicirten Arbeit wurde gezeigt, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe und namentlich das Benzol, im Organismus des Menschen oder des Hundes nur langsam und schwer oxydirt werden. Nach Verabreichung von wenigen Grammen Benzol verbleibt dasselbe Tage lang in den Geweben und nur ein kleiner Bruchtheil wird zu Phenol resp. Brenzcatechin und Hydrochinon oxydirt. Es war nun von Interesse, zu erfahren, ob in den Geweben des Diabetikers Benzol ebenfalls zu Phenol oxydirt wird. Nachdem wir constatirten, dass der Harn der Kranken kein Phenol enthielt, erhielt sie in einem Tage 6 Grm. Phenol in zwei Gaben, morgens und mittags. Die Patientin fühlte sich darauf unwohl, klagte über Uebelkeit und erbrach nach der zweiten Dose. Die darauf gelassene zusammengemischte Harnmenge von 24 Stunden betrug 5600 Ccm. Ein Liter des Harns wurde mit SO_4H_2 angesäuert und so lange destillirt, bis im Destillate durch Brom kein Phenol mehr nachweisbar war. Aus den vereinten Destillaten erhielten wir 0,7258 Grm. Tribromphenol, was auf 24stündige Harnmenge berechnet 1,3808 Grm. Phenol entspricht. Eine so grosse Phenolmenge erhielten wir bei den früheren Versuchen an gesunden Menschen nicht. Auch in den nächsten Tagen enthielt der Harn der Kranken reichlich Phenol, das erst am fünften Tage völlig verschwand. Von da ab wurde die Patientin auf Fleischkost und Carlsbader Brunnen gesetzt und ihre Krankengeschichte hat hier weiter kein Interesse. Ihr Zustand besserte sich, sie nahm an Körpergewicht zu und wurde nach zwei Monaten mit geringen Zuckermengen im Harn aus dem Spitale entlassen. Auch das milchsaure Natron hatte bei gemischter Kost keinen Einfluss auf die Zuckerausscheidung, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich:

Versuchs-tag.	Harn in 24 Stdn.	Zucker in Proc.	Zucker in 24 Stdn.	Bemerkungen.
		Nichts gegeben.		
17	6900 Ccm.	7,14 %	492,8 Grm.	
18	6195 „	7,73 „	479,7 „	

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 4, 325.

Versuchs-tag.	Harn in 24 Stdn.	Zucker in Proc.	Zucker in 24 Stdn.	Bemerkungen.
		20 Grm. milchsaures Natron pro Tag.		
19	6750 Ccm.	7,93 %	535,6 Grm.	Der gemischte Harn von 24 Stdn. reagirt sauer und nur der in den nächsten 3 bis 6 Stdn. nach der Einnahme d. milchsauren Salzes reagirt alkalisch. Im Harne kein Phenol.
20	6400 „	7,93 „	507,9 „	
21	6900 „	7,93 „	547,5 „	
22	7200 „	7,63 „	549,9 „	
		Nichts gegeben.		
23	6700 Ccm.	7,93 %	531,7 Grm.	Im Harne kein Phenol.
		6 Grm. Benzol.		
24	5600 Ccm.	7,52 %	422,1 Grm.	Im Harne 1,38 Gr. Phen.
		Fleischdiät mit Karlsbader Wasser.		
25	3000 Ccm.	5,55 %	166,6 Grm.	Im Harne viel Phenol.
26	2850 „	2,48 „	70,6 „	Desgl.
27	3000 „	2,38 „	71,4 „	Minimale Mengen.
28	2650 „	2,77 „	71,6 „	Im Harne kein Phenol.

Das schwer verbrennbare Benzol wird also im Organismus des Diabetikers oxydirt, dagegen der so ausserordentlich durch Hydratations- und Oxydationsmittel zersetzbare Traubenzucker passirt den gleichen Organismus unverändert. Was sind die Ursachen dieses scheinbaren Widerspruchs? — Während die Dextrose unverändert ausgeschieden wird, unterliegt das nächste Spaltungsprodukt derselben — die Milchsäure, die schon durch Einwirkung von 0,3proc. Alkalihydroxydlösung oder Neurin bei der Bruttemperatur aus Traubenzucker entsteht, auch in grösseren Mengen dem Diabetiker zugeführt, einer vollständigen Oxydation. Das gleiche gilt um so mehr von den neben der Milchsäure entstehenden Produkten, denn nicht die Milchsäure, sondern die dabei auftretenden Nebenprodukte absorbiren in alkalischer Lösung mit grosser Intensität den atmosphärischen Sauerstoff. Der Gehalt des Blutes und wahrscheinlich auch der Gewebe an Alkali ist bei den Diabetischen, wie die Untersuchungen früherer Experimentatoren ergeben haben, nicht kleiner als wie bei Gesunden und durch Zufuhr von mehr Alkalicarbonaten wird die Zuckerausscheidung kaum merklich vermindert. Wir zweifeln nicht daran, dass, wenn der Diabetiker Zucker, genau so wie die verdünnten Alkali-

hydroxyde oder Ammoniumbasen in Milchsäure zu spalten vermöchte, er ihn hernach auch vollständig oxydiren würde.

Dass der Zucker, einem lebenden Thiere im langsamen Strome in eine Körpervene injicirt, zum grössten Theile unverändert wieder im Harne erscheint, ist eine vielfach bestätigte Thatsache. Injicirt man aber, wie dies zuerst Claude Bernard zeigte und Naunyn sowie seine Schüler es bestätigten, die gleiche Zuckerlösung und caeteris paribus in eine Mesenterialvene, so erscheint entweder gar kein Zucker oder nur minimale Mengen davon im Harn. Man hat früher angenommen, dass der in die Aeste der Pfortader injicirte Zucker in der Leber als Glykogen zurückgehalten werde. Aus den Versuchen Heidenhain's[1]) geht aber hervor, dass nur ein geringer Theil des Zuckers zu Leberglykogen wird, der grössere Theil dagegen eine anderweitige Umwandlung erleidet. Die von dem Verdauungskanale der Leber zugeführten löslichen Kohlehydrate werden in den Leberzellen in das in Wasser schwer lösliche Glykogen verwandelt, dort als solches zurückgehalten, von wo aus es nur allmählich in die Blutbahn übertritt und wieder zu Zucker umgewandelt wird[2]). Es ist zweifellos, dass die Regulirung dieses Ueberganges des Zuckers in die oxydirenden Gewebe von wesentlicher Bedeutung für die vollständige Verbrennung ist. Denn auch pflanzensaure Alkalien, auf einmal in grösserer Menge dem Organismus zugeführt, verbrennen nicht vollständig, sondern erscheinen im Harne zum Theil unverändert wieder[3]). Aber beim Diabetiker, der auch bei ausschliesslicher Fleischkost, also bis auf das Minimum reducirten Kohlehydratezufuhr, Zucker ausscheidet, kann der Uebergang des unverbrannten Zuckers in den Harn durch die Hypothese von gestörtem Regulations-

---

[1]) Maly's Jahresber. 1874, S. 291.

[2]) Siehe Naunyn, Beitr. zur Lehre vom Diabetes mellitus. Archiv f. experim. Pathologie u. Pharmakologie. 1874.

[3]) Vergl. z. B. G. Meissner u. C. U. Shepard, Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus. Hannover 1866, S. 108.

verhältniss nicht erklärt werden. Warum der Zucker in dem sonst so kräftig oxydirenden Organismus des Diabetikers nicht als solcher verbrannt wird, dafür wissen wir keine Erklärung. Nicht minder räthselhaft ist die Thatsache, dass die gleichen Pflanzensäuren, die dem Organismus in Form ihrer Alkalisalze in nicht allzugrosser Menge auf einmal zugeführt, vollständig zu kohlensauren Alkalien verbrennen, aber in der Form als freie Säuren verabreicht, zum grössten Theil unoxydirt als Alkalisalze ausgeschieden werden. In den Geweben der Thiere findet sich je nach der Thierspecies mehr oder weniger disponibles Alkali, wesshalb auch freie organische Säuren dem Organismus zugeführt, neutralisirt und auch verbrannt werden. Erst bei grösserer Zufuhr der freien Säure, wo vielleicht, um sie zu neutralisiren, das disponible Alkali nicht ausreicht, sondern dem lebendigen Plasma entzogen wird, gehen die Säuren unverändert in den Harn über. Danach scheint es, als ob die Umwandlung unserer Nahrungsstoffe in Säuren, wonach sie durch das Alkalicarbonat des Blutes und der Gewebe zu neutralen Salzen werden, eine wesentliche Bedingung für ihre Verbrennung in dem Plasma der Gewebe ist. Wenn wir nun bedenken, mit welcher Leichtigkeit und durch wie gelinde Einwirkung Dextrose in Milchsäure übergeführt wird, so ist der Gedanke sehr nahe liegend, dass die Ursache des Diabetes mellitus in dem Unvermögen des Organismus: Traubenzucker in Milchsäure oder auch andere Säuren, wie z. B. die Glykuronsäure Schmiedeberg's zu verwandeln, liegt. Diese Vorstellung über das Wesen der Zuckerharnruhr ist nicht neu. Von ähnlichen Prämissen wie wir ausgehend, sprach Schultzen[1]) die Ansicht aus, dass beim Diabetes der Zucker deshalb unverändert ausgeschieden wird, weil das Ferment fehlt, dass den Zucker in der Norm in Milchsäure und Glycerinaldehyd spaltet. Die Ansichten Cantani's[2]) über die Ursache des Diabetes sind nahezu die gleichen und es ist

[1]) Berliner klin. Wochenschr. 1872. No. 35.

[2]) Der Diabetes mellitus von Arnaldo Cantani. Deutsch von S. Hahn. Berlin 1877.

gewiss interessant, dass ursprünglich, ohne jede Absicht, Untersuchungen über das Wesen der Zuckerharnruhr anzustellen, wir nur durch die Ergebnisse unserer Arbeit zur gleichen Ansicht über die Ursache dieser Krankheit gelangten. — Unsere nächste Aufgabe war, nach dem etwaigen Ferment zu suchen, das Zucker in Milchsäure verwandelt, sowie nach dem Orte seiner Entstehung. Es wurden successive Pankreas, Leber, Magen- und Darmmucosa klein zerhackt mit 5 proc. Traubenzuckerlösung unter Zusatz minimaler Mengen Soda bei der Bruttemperatur digerirt. Um die Fäulniss abzuhalten, enthielt die Zuckerlösung noch 0,5 % Phenol. Das Ergebniss war stets ein negatives. Die Flüssigkeit blieb schwach alkalisch und der Zucker war unverändert.

Von Hammarsten[1]) rührt die Angabe her, dass in der Magenschleimhaut ein milchsäurebildendes Ferment enthalten sei. Nach unseren Versuchen ist diese Angabe irrig und die Aufklärung des Irrthums sehr einfach. Um die Wirkung der Magensäure und des Pepsins auf den Milchzucker aufzuheben, hat Hammarsten Milchsäure mit Magenmucosa und verdünnter Natronlauge digerirt. Wie aber aus unsern Versuchen bekannt, wird Milchzucker ebenso wie die Dextrose, schon durch 0,5proc. Alkalihydroxydlösungen in Milchsäure verwandelt und es ist anzunehmen, dass die in den Versuchen Hammarsten's entstandene Milchsäure nicht von der Wirkung des Labschleims, sondern von der verdünnten Natronlauge herrührt. Wir wollen indessen auf Grund unserer bisherigen negativen Resultate die Frage nach der Existenz eines Milchsäureferments noch nicht als erledigt ansehen. Möglich, dass durch fortgesetzte Untersuchungen ein solches doch noch aufgefunden wird. Wir halten es für wahrscheinlicher, dass die Umwandlung des Zuckers in Milchsäure nicht mittelst eines extrahirbaren Fermentes, sondern durch die chemischen Umsetzungen in der lebendigen Zelle geschieht und dass, ähnlich wie in den Zellen der Labdrüsen freie Salzsäure, so in den Zellen eines andern Organs freies

[1]) Maly's Jahresber. 1872, S. 124.

Alkalihydroxyd oder eine wie das Letztere wirkende Ammoniumbase entsteht.

Unter den Biologen dürfte A. Béchamp der einzige sein, dem die Erklärung der Milchsäurebildung im lebenden Thierkörper nicht schwer fällt. Nach ihm bewirken die in den Geweben enthaltenen Spaltpilzsporen, von ihm „Mikrozymas“ genannt, diese Zersetzung. Bei allem Bestreben objectiv zu sein, können wir uns nicht zu der Ansicht bekehren, dass diese „Mikrozymas“ die dienstbaren Gehülfen unserer Gewebe sein sollen. Vielmehr halten wir noch immer dafür, dass erst mit dem Tode unserer Gewebe für sie das Leben beginnt. Nach welchem chemischen Mechanismus die Mikrozymas aus Zucker Milchsäure bilden, dafür würde auch Béchamp keine Erklärung geben können.

Ueber das Vorkommen von Milchsäure im Harn bei Krankheiten und die Oxydationen in den Geweben der Leukämischen;

von

Denselben.

Die von uns constatirte Thatsache, dass milchsaure Alkalien von Diabetikern und wie wir uns überzeugt haben auch von Gesunden, selbst in Dosen von 20 Grm. auf einmal verabreicht, vollständig verbrannt werden, steht im Widerspruch mit den Angaben früherer Autoren, wonach Milchsäure auch im normalen Harne sich findet. Lehmann, Brücke und zuletzt Langendorff und Mommsen[1]) geben an, durch die Untersuchung des Harns gesunder Personen von dem Vorkommen der Säure im nicht pathologischen Harne sich überzeugt zu haben. Nach Spiro findet sich Milchsäure im Harne Gesunder nach starken Muskelanstrengungen. Wir sahen uns deshalb veranlasst, den in der Literatur vorhandenen Angaben über die Milchsäure im Harn, soweit sie

---

[1]) Virchow's Archiv Bd. 69, S. 467.

uns zugänglich waren, genauer nachzuforschen. Das Ergebniss davon war, dass nur in 2 Krankheiten, nämlich bei acuter Phosphorvergiftung von Schultzen und Riess[1]) und bei Trichinose von Wiebel[2]) aus dem Harne Milchsäure dargestellt und analysirt, also mit Sicherheit nachgewiesen wurde. Die Angaben Spiro's[3]), der in Hoppe-Seyler's Laboratorium arbeitete, beruhen auf folgendem analytischen Nachweise: „Die nach dem Kochen der ätherischen Auszüge des Harns mit Zinkhydroxyd und Eindampfen des Filtrats erhaltenen Rückstände wurden mit kleinen Mengen Alkohol und Aether gewaschen; es ist aber sehr schwer die Substanzen von harzartigen Stoffen, die dabei erhalten werden, zu befreien; ich kann auch nicht mit Gewissheit sagen, ob ich eine krystallisirte Substanz vor mir hatte; in Portion A A' schien es der Fall zu sein. Portion A + A' (2025 Ccm.) lieferte 0,073 Grm. Substanz mit 13,7 % Krystallwasser und 18,3 % Zn (entspricht 0,050 milchsaurem Zink). Portion B + B' (2825 Ccm.) lieferte 0,032 Substanz mit 6,2 % Krystallwasser und 23,0 % Zn."

Spiro kann also nicht einmal sagen, ob die minimalen und für Analysen jedenfalls unzureichenden Mengen seines Zinksalzes krystallinisch waren. Milchsaures Zink enthält 26.75 % Zn. Spiro fand in seinen Präparaten 18,3 resp. 23,0 % Zn. Er selbst bezeichnet seine Analysen als „Probeversuch" und legt naiverweise das Hauptgewicht auf die erste Krystallwasserbestimmung, welche „so ziemlich auf fleischmilchsaures Zink stimmt" (gefunden 13,7 %, berechn. 12,9 %) Allem Anscheine nach hat Spiro benzoësaures oder hippursaures Zink mit Harz vermengt analysirt und wir würden nicht auf diese Angabe hin auch nur die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens der Milchsäure im Harn nach Muskelanstrengung als erbracht ansehen, wie dies Salkowski u. Leube[4]) thun.

Alle übrigen Angaben über Milchsäure im Harne bei

---

[1]) Annalen d. Charité-Krankenhauses zu Berlin. Bd. 15 (1869).
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1871, S. 139.
[3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, 118.
[4]) Die Lehre vom Harn, S. 125 u. 347.

Gesunden und Kranken beschränken sich auf nichts beweisende Darstellung von Krystallen durch Kochen des Aetherextractes mit Zinkhydroxyd und deren mikroskopische Besichtigung; nachdem der Harn vorher in mehr oder weniger zweckmässiger Weise verarbeitet wurde. Auf derartigem Nachweise beruhen die Angaben von Moers u. Muck[1]) und Langendorff u. Mommsen[2]) über Milchsäure im Harne bei Osteomalacie, sowie die von Jacubasch[3]) über das Vorkommen von Milchsäure im Harne von Leukämischen und so erklären sich die widersprechenden Ansichten hierüber, denn Schmutziger[4]) suchte vergeblich nach Milchsäure im Harne bei puerperaler Osteomalacie und Salkowski[5]) konnte selbst in grossen Mengen leukämischen Urins (in dem von 5 Tagen vereinten) keine Milchsäure auffinden, obgleich er sich von der Zweckmässigkeit seiner Untersuchungsmethode durch Controlversuche überzeugte.

Um uns jedoch selbst Aufklärung über das Vorkommen von Milchsäure bei Krankheiten zu verschaffen, haben wir bei einer Patientin mit lienaler Leukämie die nachfolgenden Untersuchungen angestellt. Professor Lichtheim, welcher mit viel Interesse uns dabei unterstützte, theilte uns über den Fall selber Folgendes mit:

Die Patientin M. F., 23 Jahre alt, ist seit einem Jahre in der medicinischen Klinik in Behandlung. Schon bei der Aufnahme zeigte sich, obgleich das Allgemeinbefinden noch gut war, dass dieselbe einen sehr grossen Milztumor hatte, welcher den Rippenbogen um mehr als handbreit überragte. Die Zahl der weissen Blutzellen war erheblich vermehrt. Wiederholte Zählungen ergaben auf sieben rothe ein weisses Blutkörperchen. Während der ersten Woche ihres Spitalaufenthaltes wuchs der Tumor ausserordentlich rasch. Nach 5 Wochen reichte die Spitze der Milz bis nahezu an das Poupart'sche Band und überragte nach rechts hin die Mittel-

---

[1]) Deutsches Archiv für klin. Med. **5**, 485 (1869).
[2]) Virchow's Archiv **69**, 452.
[3]) Das. **43**, 212.
[4]) Centralbl. f. d. med. Wissenschaften **1875**, S. 946.
[5]) Virchow's Archiv **52**, 58.

linie. Der grösste Durchmesser betrug damals 30 Cm. Nachher wuchs der Tumor langsamer, Gegenwärtig beträgt sein grösster Durchmesser 38 Cm.; auch die Zahl der weissen Blutzellen hat erheblich zugenommen. Das Verhältniss von rothen zu weissen ist = 2,9 : 1. Das allgemeine Befinden hat sich erheblich verschlechtert. Abmagerung, hochgradige Blässe und hochgradige Muskelschwäche sind vorhanden. Sie zeigt eine hochgradige, doppelseitige, leukämische Retinitis. Nennenswerthe hämorrhagische Symptome sind bei ihr nie beobachtet worden.

Der Harn der Kranken, den wir etwa während 6 Wochen täglich untersuchten, enthielt kein Eiweiss, reagirte sauer und sedimendirte stark. Die Menge des in 24 Stunden ausgeschiedenen Harnstoffs, der nach der Pflüger'schen Methode bestimmt wurde, betrug 18—20 Grm. und schwankte nur wenig; ebenso Kochsalz, wovon die 24stündige Menge zwischen 9—12 Grm. variirte. Harnsäure war erheblich vermehrt. Durchschnittlich 1 Grm. in 24 Stunden. Im maximum 1,8 Grm. im minimum 0,6 Grm. Auf Xanthinkörper wurde der Harn nicht untersucht. Zu erwähnen wäre noch, dass das Blut der Kranken, durch einen Lanzettenstich entnommen und sofort mit Lakmuspapier geprüft, alkalisch reagirte.

Es wurde nun zunächst der bei gemischter Kost gelassene Harn von 6 Tagen, etwa 5 Liter, verdunstet und genau so wie in der vorigen Abhandlung angegeben, verarbeitet. Aus der geringen Menge des nach Kochen mit Zinkhydroxyd erhaltenen Rückstandes, erhielten wir zwar nach 2tägigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure vereinzelte Blättchen und nadelförmige Krystalle. Die Nadeln hatten eher das Aussehen von Harnstoff. Sie verschwanden auch, als dem mikroskopischen Präparate ein Tropfen Salpetersäure zugesetzt wurde und statt deren traten undeutliche, gezackte Blättchen auf; auch entwickelte der Rückstand, mit Natronlauge erwärmt, Ammoniak. In der That gehen minimale Mengen Harnstoff, namentlich wenn Rückstände von viel Harn mit grossen Mengen Aether extrahirt werden, in den Letzteren über. Milchsaures Zink erhielten wir nicht.

Wir haben diesen Versuch noch einmal wiederholt und

zwar als die Kranke auf ausschliessliche Pflanzenkost gesetzt wurde. In dem Harne war auch jetzt keine Milchsäure zu finden, obgleich wir 6 Liter desselben verarbeiteten.

Der bündigste Beweis aber, dass diese Leukämische keine Milchsäure ausschied, ist die Thatsache, dass sie nach Verabreichung von milchsaurem Alkali dasselbe, genau so wie die Gesunden, vollständig verbrannte. Die Kranke erhielt während 2 Tagen 20 Grm. milchsaures Natrium pro die, in Dosen von 10 Grm. Der bis dahin stark saure Harn wurde alkalisch und in der darauf gelassenen 48stündigen Harnmenge gelang es uns nicht auch eine Spur von Milchsäure aufzufinden. Es fiel uns nur auf, dass während bei den Diabetischen der schwach saure Harn nach Gebrauch von milchsaurem Natron nur in den ersten Stunden darauf alkalisch reagirte, die 24stündige Harnmenge der Leukämischen stark alkalisch war und erst in der 30sten Stunde nach der letzten Aufnahme des milchsauren Salzes die Reaction des gelassenen Harnes wieder sauer wurde.

Die wesentlichste Veränderung bei der Leukämie ist neben dem Milztumor die enorme Vermehrung der weissen Blutzellen im Blute, wodurch auch entsprechend der Hämoglobingehalt desselben herabgesetzt wird. Nach Quincke's[1]) Bestimmungen enthalten bei Gesunden 100 Cm. Blut etwa 14,5 Grm. Hämoglobin. In einem Falle von lienaler Leukämie enthielt das Blut nur 5,8 % Hämoglobin. Die rothen Blutkörperchen sind nur die Träger des Sauerstoffs zu den Geweben. Da die Oxydationen in dem Plasma der lebendigen Gewebe geschehen und dasselbe bei Leukämischen nicht wesentlich verändert zu sein scheint, so kommt es hauptsächlich darauf an, ob der für die Oxydationen nothwendige Sauerstoff in hinreichender Menge den Geweben zugeführt wird. In den bekannten Versuchen von Pettenkofer und Voit war die Menge des von einem Leukämiker aufgenommenen Sauerstoffs und ausgeschiedener Kohlensäure nicht anders als wie bei einem Gesunden. Bei der acuten Phosphorvergiftung ist der Hämoglobingehalt des Blutes nicht

[1]) Virchow's Archiv 54, 537 (1872).

herabgesetzt. Quincke (l. c.) fand ihn in einem Falle von Phosphorintoxication mit tödtlichem Ausgang = 14,9 % und doch gehen in den Harn bei dieser Krankheit ausser Fleischmilchsäure noch Leucin, Tyrosin und peptonartige Materien über. Das Plasma der Gewebe ist wesentlich verändert worden und hat die Fähigkeit: Oxydationen zu bewirken, eingebüsst. Auch bei der Trichinose scheint durch die Ablagerung der Parasiten im Muskelplasma die Oxydationsfähigkeit desselben sehr herabgesetzt zu sein. Der Uebergang der Milchsäure bei Krankheiten in den Harn, der übrigens auch in den beiden letzteren Krankheiten nicht constant ist, wäre demnach in erster Instanz die Folge der aufgehobenen, resp. herabgesetzten Oxydationsfähigkeit des lebendigen Protoplasma. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, wäre es sehr wohl begreiflich, dass bei Kachexien in Folge verschiedenster Krankheiten Milchsäure in den Harn übergehen kann. Wir sind auch weit davon entfernt, zu behaupten, dass ausser bei Trichinose und acuter Phosphorvergiftung Milchsäure im Harne nicht vorkomme, halten aber den Beweis dafür noch nicht für erbracht. Wenn z. B. Langendorff u. Mommsen schon beim Verarbeiten von 100 Ccm. des Harnes Krystalle des milchsauren Zinks „in ziemlich reicher Zahl" (l. c. S. 466) erhielten, so wäre es doch eine Kleinigkeit, lieber ein Liter des gleichen Urins zu verarbeiten, um das Zinklaktat in hinreichender Menge wenigstens für eine Zinkbestimmung darzustellen. Kein physiologischer Chemiker kann zugeben, dass durch das Kochen der ätherischen Harnextracte mit Zinkhydroxyd und die mikroskopische Auffindung rhombischer Krystallnadeln in den eingetrockneten Rückständen der Beweis für das Vorhandensein der Milchsäure geliefert ist. Aus dem angesäuerten Harn gehen in den Aether verschiedene, namentlich aromatische Materien über, deren Zinksalze sehr wohl mit der Milchsäure verwechselt werden können. Gerade der Umstand, dass Langendorff und Mommsen schon aus 100 Ccm. Urin gesunder Individuen milchsaures Zink erhalten haben wollen, macht ihre Angaben höchst unwahrscheinlich.

Um zu sehen, ob unsere schon sehr kachektische leukämische Patientin in Bezug auf Oxydationsvermögen in jeder Hinsicht sich gleich den Gesunden verhalte, erhielt die Kranke innerhalb 24 Stunden 2 Grm. Benzol; nachdem wir vorher noch constatirten, dass ihr Harn vor der Benzoleingabe kein Phenol enthielt. Die hierauf gelassene 24stündige Harnmenge enthielt nur 0,171 Grm. Phenol, also im Verhältniss zu Gesunden eine sehr geringe Menge. Das Auffallendste war aber, dass der in nächstfolgenden 24 Stunden gelassene Harn keine Spur Phenol mehr enthielt. Nach einer Pause von 3 Tagen wurden der Kranken 6 Grm. Benzol pro die in 3 Dosen verordnet. Die Patientin erbrach nicht, klagte aber über Magenschmerzen. Die 24stündige Harnmenge enthielt darauf nur 0,125 Grm. Phenol und schon 20 Stunden nach der letzten Benzolgabe war im Harn kein Phenol mehr. Der Unterschied mit den früher bei Gesunden und der diabetischen Patientin ist höchst auffallend im Vergleich mit den bei der leukämischen Patientin erhaltenen Zahlen. Die Fähigkeit Benzol zu oxydiren ist bei der leukämischen Kranken enorm herabgesetzt. Es wird von hohem Interesse sein, zu erfahren, ob dieses Verhalten in allen Fällen von Leukämie sich gleich bleibt und ferner, ob bei acuter Phosphorvergiftung, wo wir allen Grund haben, anzunehmen, dass hier die Oxydation darniederliegt, Benzol überhaupt noch zu Phenol oxydirt werde.

Bern, im Juni 1882.

Zur Geschichte der basischen Fäulnissprodukte;

von

M. Nencki.

In dem letzten Hefte der Comptes rendus (94, S. 1601) beschreiben A. Gautier u. A. Étard zwei von ihnen bei der Fäulniss des Fischfleisches (Makrele) isolirten basischen Produkte. Die erste aus den Chloroformextracten erhaltene

Base wird als isomer dem Parvolin = $C_9H_{13}N$, die zweite als dem von Cahours u. Étard aus Nicotin erhaltenem Hydrocollidin isomere Verbindung bezeichnet und ihr die Formel $C_8H_{13}N$ beigelegt.

Ich will hier die als dem Parvolin isomer bezeichnete Substanz unberücksichtigt lassen, obgleich die von den Verfassern mitgetheilten analytischen Belege wenig mit der Theorie stimmen. (Gef. in Chloroplatinate N 5,1 %; Pt 29,3 %, ber. N 4,1 %; Pt 28,5 %.) Dagegen das zweite von Gautier u. Étard erhaltene Alkaloïd ist bereits vor 6 Jahren von mir dargestellt und analysirt worden. Allerdings hat das Produkt von mir die Zusammensetzung $C_8H_{11}N$ und nicht die von Gautier u. Étard vorgezogene Formel $C_8H_{13}N$. Aber auch die von ihnen mitgetheilten Zahlen stimmen viel besser mit der Formel $C_8H_{11}N$ überein. Ueber die Eigenschaften der beiden Basen sagen die Herren Folgendes: Ce sont des liquides huileux, incolores, bleuissant le tournesol, saturant les acides forts, donnant avec les acides nitrique, chlorhydrique, le ferricyanure de potassium et les sels ferriques, les réaction des ptomaïnes; précipitant par le brome, l'iode, les phosphomolybdates, etc. Elles se resinifient assez rapidement .... l'odeur de ces alcaloïdes est faible, mais tenace, et rappelle l'aubépine, l'hydrocollidine et amylamine. Und weiter in Bezug auf die Base $C_8H_{11}N$: L'acaloïde provenant des derniers extraits chloroformiques fractionnés bout vers 210°. Sa densité à 0° est de 1,0296. Il donne un chlorhydrate en fines aiguilles, amer. Son chloroplatinate, jaune pâle, est cristallisé et peu soluble. Il se redissont à chaud et se prend en aiguilles, recourbèes. Le chloro-aurate est très instable. La base répond à la formule $C_8H_{13}Az$. Les analyses du chloroplatinate nous ont donné C = 30,1 et 29,9; H = 3,8 et 3,7; Az = 5,4; Pt = 29,1. Le calcul, pour $(C_8H_{13}AzHCl)_2PtCl_4$, exige C = 29,3; H = 4,2; Az = 4,2; Pt = 29,7. La formule $C_8H_{11}Az$ répondrait mieux à nos analyses; mais le point d'ébullition, l'odeur, la viscosité et les propriétés générales raprochent si complétement cette base de l'hydrocollidine que M. M. Cahours et Étard ont dérivée de la nicotine, que nous n'avons pu hésiter sur la

composition de notre seconde ptomaïne, d'ailleurs isomérique avec celle de ces derniers auteurs.

Da meine Arbeit über diesen Gegenstand in keiner chemischen Zeitschrift, sondern als akademische Festschrift zum 40jährigen Jubiläum des Professor Valentin gedruckt wurde[1]) und wenig bekannt zu sein scheint, so will ich daraus das auf die Base $C_8H_{11}N$ Bezügliche hier anführen.

Ich erhielt dieselbe, als ich 200 Grm. Ochsenpankreas mit 600 Grm. Gelatine in 10 Liter Wasser gelöst 5 Tage lang bei 40° faulen liess. Die Flüssigkeit wurde sodann zur Verjagung der flüchtigen Fettsäuren mit Schwefelsäure destillirt. Da beim Uebersättigen der schwefelsauren Lösung mit Barythydrat neben dem ammoniakalischen noch ein anderer, nicht unangenehmer, aromatischer Geruch wahrnehmbar wurde, so habe ich die verfaulte Flüssigkeit mit Barythydrat destillirt und das Destillat in Salzsäure aufgefangen. „Die salzsaure Lösung verdunstet, hinterliess neben Salmiakkrystallen auch ein in rhombischen Nadeln krystallisirendes Salz, das durch Krystallisation aus absolutem Alkohol von Salmiak frei erhalten wurde. Um die Base zu isoliren, wurde das salzsaure Salz mit Natronlauge zersetzt, worauf sie sich als ölige Schicht abgeschieden hat. Durch Schütteln mit Aether, Verdunsten der ätherischen Lösung erhielt ich so die ölige Base von dem eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch. Sie absorbirte stark Kohlensäure an der Luft und nach längerem Stehen bildete sich das Carbonat als eine blättrig krystallinische Masse. Das kohlensaure Salz wurde von Neuem in Salzsäure gelöst und mit alkoholischem Platinchlorid gefällt. Das abgeschiedene Platinsalz, in heissem Wasser leicht, in kaltem nur sehr wenig löslich, liess sich sehr leicht umkrystallisiren und erwiess sich unter dem Mikroskope als durchaus homogen, aus schönen flachen Nadeln bestehend. Die Analysen des Chloroplatinates gaben folgende Zahlen: C 28,68; H 3,99; Pt 30,17.

---

[1]) Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas, von M. Nencki. Bern 1876. Im Commissionsverlag der J. Dalp'schen Buchhandlung.

Die erhaltenen Zahlen stimmen auf die Formel eines Platinsalmiaks von der Zusammensetzung $(C_8H_{11}N)_2 2(HCl)PtCl_4$, welche C 29,33; H 3,67; N 4,27 und 30,16 Pt verlangt. Eine flüchtige Base von der Zusammensetzung $C_8H_{11}N$ ist das von Anderson[1]) aus dem Dippel'schen Oele erhaltene Collidin. Diese Base wurde später von Ador u. Baeyer[2]) durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit Alkohol auf 120°—130° erhalten und fast gleichzeitig fand Krämer, dass Aethylidenchlorid mit wässerigem NH_3 auf 160° erhitzt, dieselbe Base in grosser Menge und in sehr reinem Zustande liefert. Der Beschreibung nach scheint mir das Aldehyd-Collidin mit dem Anderson'schen identisch zu sein, wenn auch kleine Differenzen in der Beschreibung der Eigenschaften, wie sie von Anderson angegeben werden und dem Aldehyd-Collidin von Baeyer[3]) hervorgehoben werden. Bei der Leichtigkeit, mit der man nach der Methode Krämer's Collidin bereiten kann, habe ich die Base in grösserer Quantität dargestellt, um sie mit der von mir erhaltenen vergleichen zu können. Schon der Geruch, die bedeutend leichtere Löslichkeit meiner Base in Wasser und die verschiedene Krystallform des Platinsalzes zeigten zur Genüge, dass die beiden Verbindungen nicht identisch sein können. Charakteristisch namentlich ist der Unterschied beim trocknen Erhitzen der beiden Platinsalze. Wird das Salz der Base aus Leimfäulniss trocken erhitzt, so entweicht ein mit russender Flamme brennendes Oel von eigenthümlichem, dem Xylol oder Cumol ganz ähnlichem Geruch. Bei dem Collidinplatinsalmiak konnte ich nichts derartiges bemerken. Unwillkührlich drängt sich der Gedanke auf, dass hier eine aromatische Base, vielleicht von der Formel

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_2-NH_2\end{matrix}\right.$$

vorlag."

Ich war also der Erste, der die Base, die jetzt **als**

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **49**, 358.

[2]) Das. **155**, 297.

[3]) A. a. O. S. 299.

„Ptomaïn“ bezeichnet wird, in reinem Zustande darstellte, analysirte und nachwiess, dass sie mit Aldehyd-Collidin isomer ist. Auf die im Jahre 1875 publicirte Mittheillung von Moriggia u. Battistini: „Ueber das Leichengift“[1]), sowie die ersten im Jahre 1876 publicirten Mittheilungen von Selmi, Casali und Pesci[2]) „Ueber die Leichenalkaloïde“, konnte ich natürlich keine Rücksicht nehmen, da die genannten Autoren blos Reactionen, aber keine Angaben über die Zusammensetzung ihrer Substanzen mittheilten. Ich bin noch heute der Ansicht, dass das von mir erhaltene Alkaloïd eine aromatische Base, wahrscheinlich ein Isophenyläthylamin $= C_6H_5 - CH\langle^{CH_3}_{NH_2}$ ist. Möglich, dass das Alkaloïd bei der Fäulniss aus dem Tyrosin nach der Gleichung $C_9H_{11}NO_3 = C_8H_{11}N + CO_2 + O$ entsteht. Die Sauerstoffentziehung neben Kohlensäureabspaltung hat nichts Auffallendes. Noch kürzlich zeigte Freund[3]), dass durch die Spaltpilze Glycerin durch Sauerstoffentziehung in Trimethylenglycol verwandelt wird.

$$\begin{matrix} CH_2\text{-}OH \\ | \\ CH\text{-}OH \\ | \\ CH_2\text{-}OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2\text{-}OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2\text{-}OH \end{matrix} + O.$$

Die von Gautier u. Etard als dem Parvolin isomer bezeichnete Base hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_9H_{11}N$ und stehen beide Basen in nahem Verhältniss zu Skatol und Indol.

$$C_9H_{11}N + O = C_9H_9N + H_2O$$
$$C_8H_{11}N + O_2 = C_8H_7N + 2H_2O.$$

Betonen möchte ich, dass unter den zahlreichen bis jetzt isolirten aromatischen Fäulnissprodukten kein einziges erhalten wurde, das mehr als 9 Kohlenstoffatome, also nicht mehr als Tyrosin, enthält.

Ich will bei dieser Gelegenheit noch aus der oben erwähnten Arbeit anführen, dass in denjenigen Fällen, wo bei

---

[1]) Maly's Jahresber. f. d. Jahr 1875, S. 77.

[2]) Das. 1876, S. 79.

[3]) Wiener Academieberichte Bd. 84, 2. Abthlg. Jahrg. 1881.

der Gelatinefäulniss kein Glykokoll erhalten wurde, ich ein anderes Produkt isolirte, welches, nachdem aus der faulen Flüssigkeit die Basen durch Baryt, die flüchtigen Fettsäuren durch Schwefelsäure verjagt wurden, beim Verdunsten der schwach schwefelsauren Lösung auf dem Wasserbade sich in grossen blättrigen Krystallen ausschied, das ich als ein schwefelsaures Salz einer neuen Substanz erkannte. Durch Kochen mit CO_3Pb wurde dies Salz zersetzt, von Spuren gelösten Bleis durch SH_2 befreit und auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein dicker, farbloser Syrup (von ekligem, bitterem Geschmack), der auch nach längerem Stehen nicht krystallinisch wurde, jedoch mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert von Neuem das schwefelsaure Salz lieferte.

Ich habe seither mindestens 20 Versuche wiederholt, in der Hoffnung den Körper, den ich für eine krystallisirte Verbindung des Leimpeptons mit Schwefelsäure hielt, wieder darstellen zu können, jedoch ohne Erfolg. Es ist mir wahrscheinlich, dass diese Substanz aus dem Leim durch eine besondere, nicht häufig vorkommende Species der Spaltpilze entsteht. In dieser Hinsicht sind die Erfolge der Mikrographen reine Spaltpilzculturen, wie z. B. der Milzbrandbacillen, zu erhalten, von Wichtigkeit und vielleicht wird es mir noch in der Zukunft gelingen, durch Anwendung einer isolirbaren Spaltpilzspecies die obige Substanz wieder zu erhalten.

Bern, im Juni 1882.

Ueber die Condensationsprodukte aus Phenolen und Essigsäure und über eine einfache Darstellungsmethode der Säureäther der Phenole;

von

Faustin Rasiński.

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der von M. Nencki u. N. Sieber[1]) über die Verbindungen der Fettsäuren mit Phenolen publicirten Untersuchungen.

Während aus Ameisensäure und Phenolen durch Erhitzen mit Chlorzink die homologe Reihe der Aurine entsteht, bildet, wie aus den genannten Untersuchungen bekannt, Essigsäure, mit Phenolen und Chlorzink erhitzt, zunächst Oxyacetophenone, welche erst durch weitere Condensation unter Austritt von Wasser in Farbstoffe übergehen:

$$\underbrace{C_2H_3O.OH}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{C_6H_4(OH)_2}_{\text{Resorcin}} = \underbrace{C_6H_3(OH)_2\text{-}C_2H_3O}_{\text{Resacetophenon}} + H_2O.$$

$$\underbrace{2\,C_8H_8O_3}_{\text{Resacetophenon}} = 2\,H_2O + \underbrace{C_{16}H_{12}O_4}_{\text{Resaceteïn.}}.$$

Wie schon von Nencki u. Sieber hervorgehoben wurde, könnte das Resaceteïn seiner empirischen Zusammensetzung nach als homolog dem Hämateïn $C_{16}H_{12}O_6$, dem Farbstoffe des Campecheholzes angesehen werden. In der That hätte aus dem von den genannten Chemikern dargestellten Gallacetophenon nach dem Vorgange der Resaceteïnbildung ein Körper von der Zusammensetzung des Hämateïns entstehen müssen.

$$\underbrace{2\,C_6H_2(OH)_3\text{-}CO\text{-}CH_3}_{\text{Gallacetophenon}} = 2\,H_2O + \underbrace{C_{16}H_{12}O_6}_{\text{Hämateïn.}}.$$

Durch Erhitzen von Gallacetophenon mit Chlorzink wurde auch ein Farbstoff erhalten, der in Säuren mit gelber, in Alkalien mit schön violetter Farbe löslich, jedoch äusserst

---

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 537, 25, 273.

unbeständig war. Die alkalische Lösung bräunt sich an der Luft augenblicklich und wird ähnlich wie Pyrogallol rasch durch den atmosphärischen Sauerstoff oxydirt. Wenn demnach die künstliche Darstellung des Blauholzfarbstoffes auf diesem Wege nicht zu realisiren war, so war es doch von Interesse, die Bildung der Farbstoffe aus Essigsäure und Phenolen einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen, namentlich um die Art der Condensation von Essigsäure mit Phenolen im Vergleich mit der von Ameisensäure kennen zu lernen.

Phenaceteïn.

Durch Erhitzen von Phenol mit Eisessig und Chlorzink wurde von Nencki u. Sieber[1]) ein rother unbeständiger Farbstoff erhalten. Seine Elementaranalysen ergaben Zahlen, welche nur annähernd der Formel $C_{16}H_{12}O_2$ entsprachen. Ich habe zu wiederholten Malen unter Aenderung der relativen Mengen von Eisessig, Phenol und Chlorzink den Körper in reinem Zustande, jedoch ohne Erfolg, darzustellen versucht. Ich gelangte aber zu gewünschtem Ziele, als ich Eisessig durch Essigsäureanhydrid ersetzte. Folgendes Darstellungsverfahren ist das zweckmässigste. 10 Grm. Phenol, 20 Grm. Essigsäureanhydrid und 20 Grm. Chlorzink werden 20—30 Minuten lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird mit vielem Wasser durch Decantation gewaschen und das hinterbliebene grünlich metallisch glänzende Harz mit etwa 5proc. Salzsäure auf dem Wasserbade digerirt. Das Harz löst sich darin allmählich auf. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich nach 24stündigem Stehen in der Kälte noch viel dunkles Harz aus, welches von neuem abfiltrirt wird. Wird jetzt das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt, so scheidet sich der Farbstoff in amorphen rothen Flocken ab. Der Körper wird nur dann rein erhalten, wenn die salzsaure Lösung ganz verdünnt ist, und die Säure nicht vollständig durch Ammoniak neutralisirt wird. Der abgeschiedene und auf dem Filter gut ausgewaschene Farbstoff wurde

---

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 546.

zuerst über Schwefelsäure, sodann im Luftbade bei 105° bis zum constanten Gewichte getrocknet. Die Analysen der von zwei verschiedenen Darstellungen herrührenden Präparate ergaben folgende Zahlen:

0,2071 Grm. Substanz gaben 0,6141 Grm. CO_2 und 0,0959 Grm. H_2O oder 80,87 % C und 5,14 % H.

0,1935 Grm. Substanz gaben 0,5744 Grm. CO_2 und 0,0952 Grm. H_2O oder 80,96 % C und 5,46 % H.

Die aus diesen Zahlen berechnete Verbindung: $C_{16}H_{12}O_2$ enthält:

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
C	81,35 %	80,87 %	80,96 %
H	5,09 „	5,14 „	5,46 „

Die Entstehung dieser Substanz, die also dem Resaceteïn homolog ist und die ich deshalb mit dem Namen Phenaceteïn bezeichnen will, erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{2\,C_6H_6O}_{\text{Phenol}} + \underbrace{C_4H_6O_3}_{\text{Essigsäure-anhydrid}} = 3\,H_2O + \underbrace{C_{16}H_{12}O_2}_{\text{Phenaceteïn}}.$$

In reinem Zustande ist das Phenaceteïn ein amorphes carminrothes Pulver, das in Alkohol, Aether, Eisessig und Alkalien sich leicht löst, weniger in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in Wasser und Benzol ist es ganz unlöslich. Die Lösung in Säuren ist gelb, in Alkalien himbeerroth, doch ist die Farbe sehr unbeständig. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, giebt das Phenaceteïn ein Acetylderivat, das in dunkelrothen Prismen krystallisirt und in Alkohol und Eisessig mit schön grüner Farbe löslich ist, das ich aber wegen Mangel an Material nicht analysiren konnte.

Die Ausbeute an reiner Substanz ist sehr gering, da die Reindarstellung mit vielem Verlust verbunden ist.

Orcaceteïn und Orcacetophenon.

Wird bei 100° getrocknetes Orcin mit Eisessig und Chlorzink in den Gewichtsverhältnissen, wie sie von Nencki u. Sieber zur Darstellung des Resacetophenon angewendet wurden, auf 140°—150° erhitzt, so tritt keine Reaction ein. Erst bei 190°—195° entweicht Wasser, die Schmelze färbt

sich tief roth, und aus einer herausgenommenen Probe scheidet sich durch Wasserzusatz in gelben amorphen Flocken das neue Produkt ab. Da die neue Substanz viel mehr die Eigenschaften eines weiteren Condensationsproduktes als eines Oxyketons besass, so habe ich es zweckmässiger gefunden bei wiederholter Darstellung der Substanz die relative Menge von Chlorzink zu erhöhen. 10 Grm. Orcin, 15 Grm. Eisessig und 20 Grm. Chlorzink werden auf dem Sandbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Reactionstemperatur schwankt dann zwischen 190°—195°. Nach Erkalten wird die Schmelze in viel Wasser gegossen, das abgeschiedene Harz durch Waschen mit Wasser von Chlorzink befreit und in verdünntem Alkohol gelöst. Aus der filtrirten alkoholischen Lösung scheiden sich nach 2—3tägigem Stehen gelbe prismatische Krystalle mit viel Harz vermengt ab. Die abfiltrirten Krystalle lassen sich nur schwer von dem Harze befreien. Sie wurden mit viel Verlust aus 50proc. Alkohol umkrystallisirt, und das unter dem Mikroskope ziemlich homogen aussehende Produkt bei 110° getrocknet und analysirt.

0,2324 Grm. Substanz gaben 0,6440 Grm. CO_2 und 0,1239 Grm. H_2O oder C = 75,56 %, H = 5,93 %.

Aus diesen Zahlen berechnete Formel $C_{27}H_{24}O_5$, nach welcher 75,70 % C und 5,61 % H verlangt werden, deutet darauf hin, dass die Substanz nicht dem Resaceteïn, sondern eher dem Acetfluoresceïn homolog ist.

Die Menge dieses krystallinischen Produktes, das in Alkalien mit rother Farbe löslich ist und daraus durch Säuren in gelben amorphen Flocken gefällt wird, ist nur gering und scheint nur bei längerem Erhitzen der Schmelze zu entstehen. Das Hauptprodukt der Reaction bleibt in dem verdünnten Alkohol gelöst und wird auf folgende Weise daraus isolirt. Die von dem abgeschiedenen Harz und den Krystallen abfiltrirte Mutterlauge wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet und in wenig Essigäther gelöst. Durch Zusatz von 2—3fachem Volumen Aether zu dieser Lösung scheidet sich ein braunes Harz ab, wovon abfiltrirt wird. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten einen

grünen metallisch glänzenden Rückstand, der nunmehr so lange mit verdünntem Ammoniak gewaschen wird, bis das anfangs schön roth gefärbte ammoniakalische Filtrat eine gelbe Nüance annimmt. Das so ausgewaschene Produkt wird dann in verdünnter Kalilauge gelöst, welche Lösung nicht mehr roth, sondern gelb ist, filtrirt, aus dem Filtrate die Substanz mit Salzsäure gefällt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen. Die Analysen des so erhaltenen und bei 110° getrockneten Produktes ergaben folgende Zahlen:

0,2035 Grm. Substanz gaben 0,5457 Grm. CO_2 und 0,1003 Grm H_2O oder C = 73,13 %, H = 5,37 %.

0,2308 Grm. Substanz gaben 0,6159 Grm. CO_2 und 0,1156 Grm. H_2O oder C = 72,78 %, H = 5,56 %.

Die aus diesen Zahlen berechnete Verbindung $C_{18}H_{16}O_4$ enthält:

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
C =	72,97 %	73,13 %	72,78 %
H. =	5,40 „	5,37 „	5,56 „

Demnach wäre diese Substanz dem Resaceteïn homolog und entsteht aus Orcin ähnlich, wie das letztere aus Resorcin nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{2\,C_6H_3.CH_3(OH)_2}_{\text{Orcin}} + \underbrace{2\,C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure}} = 4\,H_2O + \underbrace{C_{18}H_{16}O_4}_{\text{Orcaceteïn}},$$

weshalb ich sie mit dem Namen Orcaceteïn bezeichne. Sie ist ein gelbes amorphes Pulver, das in Alkohol, Aether, Eisessig sehr leicht, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in verdünntem Ammoniak schwer löslich, in Wasser aber und Benzol ganz unlöslich ist. In fixen Alkalien löst es sich leicht mit gelber Farbe und schwacher grüner Fluorescenz auf und wird daraus durch Salzsäure unverändert gefällt.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich jedenfalls, dass die Entstehung dieser Farbstoffe durchaus nach gleichem Schema wie aus Resorcin und Essigsäure vor sich geht. Allerdings stehen die von mir erhaltenen Substanzen in ihren Eigenschaften als Farbstoffe weit hinter den Produkten aus Essigsäure und Resorcin zurück, und ist ihre Reindarstellung

umständlich und mit viel Verlust verbunden. Das von mir benutzte käufliche Orcin bildet mit Phtalsäure auch kein Fluoresceïn. In einer kürzlich erschienenen Mittheilung hat Knecht[1]) die Ansicht ausgesprochen, dass in den Phtaleïnen der Phtalsäurerest eine ganz bestimmte Stellung und zwar relativ zu den beiden Hydroxylgruppen die Metastellung einnehmen müsse, weshalb auch das gewöhnliche Orcin

CH_3

OH ⬡ HO

keine Fluoresceïnreaction giebt, wohl aber das von ihm dargestellte Kresorcin.

CH_3

⬡ OH

OH

Wahrscheinlich würde auch das Kresorcin mit Essigsäure und Chlorzink erhitzt Farbstoffe von viel vortheilhafteren Eigenschaften liefern.

Ich habe auch versucht, ein Acetylderivat des Orcaceteïns darzustellen. Zu dem Zwecke wurden 3 Grm. trocknes Orcaceteïn in dem vierfachen Gewichte Essigsäureanhydrid gelöst und etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Die anfangs rothe Lösung färbte sich blau, nachher grün. Da aus der erkalteten Lösung durch absoluten Alkohol nichts abgeschieden wurde, so habe ich sie auf dem Wasserbade verdunstet und erhielt so ein Harz, das auf keine Weise krystallinisch zu erhalten war.

Einen günstigeren Erfolg erzielte ich mit dem Resaceteïn, das ein prächtig krystallisirendes Acetylderivat bildet. 4 Grm. Resaceteïn wurden mit 20 Grm. Essigsäureanhydrid etwa eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Aus der roth gefärbten erkalteten Lösung schieden sich nach 24stündigem Stehen rothe Krystalle ab, welche abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen wurden. Durch Verdunsten der Mutterlauge wurden

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1882, S. 1068.

noch mehr Krystalle erhalten. Das Rohprodukt wird am besten durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig gereinigt, woraus sich beim Erkalten rothe, goldig glänzende Tafeln abscheiden. Die Krystalle sind in Alkalien nicht mehr ohne Zersetzung löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 229°. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verliert bei 110° nichts mehr am Gewichte und ihre Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0,3128 Grm. Substanz gaben 0,76 Grm. CO_2 und 0,1266 Grm. H_2O oder C = 67,06 %, H = 4,50 %; 0,1658 Grm. gaben 0,4086 Grm. CO_2 und 0,0713 Grm. H_2O oder C = 67,20 %, H = 4,76 %.

Die aus diesen Zahlen berechnete Verbindung $C_{22}H_{18}O_7$ enthält:

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
C	= 67,01 %	67,06 %	67,20 %
H	= 4,56 „	4,50 „	4,76 „

Dieser Körper ist also ein Triacetylderivat

$$C_{16}H_9(C_2H_3O)_3O_4$$

des Resaceteïns und zeigt, dass in dem Resaceteïn und wahrscheinlich auch in dem Orcaceteïn nur drei Hydroxylgruppen enthalten sind.

Der Umstand, dass aus Orcin und Essigsäure beim Erhitzen mit Chlorzink nicht zuerst das Acetophenon

$$CH_3(OH)_2\text{-}C_6H_2\text{-}CO\text{-}CH_3,$$

sondern sofort das Orcaceteïn entsteht, machte es wahrscheinlich, dass bei Anwendung eines bei niedrigerer Temperatur einwirkenden, Wasser entziehenden Mittels das Orcacetophenon sich darstellen lassen wird. Auf Vorschlag von Professor Nencki ersetzte ich daher Chlorzink durch Phosphoroxychlorid und bin auch zu gewünschtem Ziele gelangt.

Das zweckmässigste Verfahren ist folgendes: 9 Grm. trocknes Orcin werden in 13,5 Grm. heissem Eissessig gelöst und der Lösung in kleinen Portionen 18 Grm. Phosphoroxychlorid zugesetzt. Mit jedesmaligem Zusatz findet eine lebhafte Einwirkung statt, es entweicht viel Chlorwasserstoff und die Flüssigkeit wird allmählig dunkelroth. Nach 15 Minuten, während welcher Zeit die Temperatur der Schmelze zwischen

100°—110° schwankt, ist die Operation beendigt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gegossen, wobei sich das Produkt am Boden des Gefässes als ein rothes schweres Oel abscheidet. Mit verdünnten Alkalihydroxyden gekocht, geht dieses Oel unter Zersetzung in Lösung. Aus der filtrirten alkalischen Lösung scheidet sich das Orcacetophenon nach Zusatz von Salzsäure in schönen seideglänzenden, in Wasser schwer löslichen Nadeln aus. Die Krystalle werden aus Wasser oder noch besser aus heissem Benzol leicht rein erhalten. Lufttrocken verlieren sie bei 105° nichts mehr an Gewicht. Bei Elementaranalysen habe ich folgende Zahlen erhalten:

1) 0,2328 Grm. Subst. gaben 0,5521 Grm. CO_2 und 0,1317 Grm. H_2O oder C = 64,68 %, H = 6,33 %.

2) 0,2209 Grm. Subst. gaben 0,5243 Grm. CO_2 und 0,1190 Grm. H_2O oder C = 64,86 %, H = 6,00 %.

Die aus diesen Zahlen berechnete Verbindung $C_9H_{10}O_3$ enthält:

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
C	= 65,06 %	64,68 %	64,86 %
H	= 6,03 „	6,33 „	6,00 „

Die Substanz der ersten Analyse war blos aus Wasser, die der zweiten auch aus Benzol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 146°. Orcacetophenon ist in Alkohol, Aether und Eisessig sehr leicht, weniger in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser löslich. Aus gesättigten alkoholischen Lösungen wird es durch Zusatz von Wasser krystallinisch abgeschieden. In Ammoniak und fixen Alkalien löst es sich leicht. Die gesättigte wässerige Lösung des Orcacetophenons wird durch Zink-, Kupfer-, Calcium- und Silbersalze nicht gefällt; Eisenchlorid färbt die Lösung tief schwarz, beim Kochen verschwindet die Färbung und es entsteht ein brauner Niederschlag.

Um den Verlauf der Reaction kennen zu lernen und um zu entscheiden, ob das oben beschriebene Produkt wirklich ein Oxyketon und nicht acetylirtes Orcin ist, habe ich das directe Reactionsprodukt, nämlich das durch Wasser aus der Schmelze abgeschiedene rothe Oel in grösserer Quantität dargestellt und genauer untersucht.

Wird das gut ausgewaschene und sodann über Chlorcalcium getrocknete Oel der Destillation unterworfen, so beginnt die Flüssigkeit bei 210° zu sieden. Der Quecksilberfaden steigt allmählich bis auf 290°, hernach bräunt sich die Flüssigkeit stark und ist nicht ohne Zersetzung destillirbar. Die Hauptfraction geht zwischen 280°—290° über. Die unterhalb dieser Temperatur siedenden Fractionen rochen deutlich nach Essigsäure, die letztere, eine dicke, ölige, röthliche Flüssigkeit, roch danach nur schwach. Die zwischen 284°—287° bei 724 Mm. Barometerstand übergegangene Fraction, nachdem sie einige Tage über Aetzkalk gestanden, wurde von Neuem rectificirt und die zwischen 284°—286° (derselbe Druck) übergegangene Fraction analysirt.

0,2784 Grm. Substanz gaben 0,6461 Grm. CO_2 und 0,1596 Grm. H_2O oder C = 64,77 %, H = 6,49 %.

Die erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel des Orcacetophenons, welches 65,06 % Kohlenstoff und 6,03 % Wasserstoff enthält. Dieses ölige Produkt wird durch Kochen mir verdünnter Kalilauge zersetzt, aber aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure keine krystallinische Substanz aus. Da die Ausbeute an Orcacetophenon aus dem rohen Oel nur eine sehr geringe ist, so entsteht offenbar bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Orcin und Eisessig hauptsächlich das Monoacetylorcin und nur in geringer Menge als Nebenprodukt, vielleicht unter dem Einflusse der aus dem Oxychlorid resultirenden Phosphorsäure, das Orcacetophenon.

Ich habe übrigens durch Kochen von Orcin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid nicht das gleiche Monoacetyl-Orcin erhalten. Das durch Wasser abgeschiedene Acetylprodukt wurde nach dem Trocknen destillirt und die bei 280°—284° (704 Mm. Barometerstand) übergegangene dicke ölige Flüssigkeit ergab bei Elementaranalyse folgende Zahlen:

1) 0,2162 Grm. Subst. gaben 0,5022 Grm. CO_2 und 0,1106 Grm. H_2O oder C = 63,35 %, H = 5,91 %.

2) 0,2467 Grm. Subst. gaben 0,5772 Grm. CO_2 und 0,1350 Grm. H_2O oder C = 63,80 %, H = 6,08 %.

Die daraus berechnete Verbindung $C_{11}H_{12}O_4$ enthält:

	Berechnet.	Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
C	= 63,46 %	63,35 %	63,80 %
H	= 5,77 „	5,91 „	6,08 „

Es ist also Diacetylorcin:

$$\begin{matrix} CH_3\text{-}CO.O \\ CH_3\text{-}CO.O \end{matrix}\Big\rangle C_6H_3.CH_3.$$

Der Umstand, dass bei Anwendung von Phosphoroxychlorid aus dem Orcin und Essigsäure sowohl das Acetoketon, als auch Orcinacetyl entstehen, machte es wünschenswerth, das Verhalten des Phosphoroxychlorids gegen andere Säuren und Phenole zu prüfen. Das Ergebniss der nach dieser Richtung hin angestellten Versuche war, dass mittelst Phosphoroxychlorid Phenole mit ein- und mehrbasischen Säuren unter Austritt von Wasser sich sehr leicht verbinden. Das Säureradical tritt aber, wie dies schon Prof. Nencki in seiner letzten Mittheilung[1]) hervorgehoben, im Allgemeinen an die Stelle des hydroxylischen Sauerstoffs ein, so dass nicht Ketone, sondern Säureäther der Phenole entstehen. Da die Bildung dieser Säureäther in den meisten Fällen sehr glatt verläuft, so ist diese Darstellungsweise dem bisher üblichen Verfahren jedenfalls vorzuziehen. Um z. B. den Phenoläther der Benzoësäure $C_6H_5COOC_6H_5$ oder der Bernsteinsäure

$$\begin{matrix} CH_2\text{-}CO.O\text{-}C_6H_5 \\ | \\ CH_2\text{-}CO.O\text{-}C_6H_5 \end{matrix}$$

zu bereiten, ist die lästige Operation der Umwandlung der betreffenden Säuren in ihre Chlorüre mittelst Phosphorpentachlorid durchaus entbehrlich. In Folgendem will ich die Bereitung einiger Säureäther nach diesem Verfahren beschreiben.

Phenolbenzoësäureäther.

11 Grm. Benzoësäure wurden mit 10 Grm. Phenol zusammengeschmolzen und unter allmählichem Zusatz von

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 282.

Phosphoroxychlorid einige Minuten auf dem Drahtnetz erwärmt. Unter Schäumen und Chlorwasserstoffentwickelung färbt sich das Gemenge roth. Die Reactionstemperatur liegt zwischen 106° und 120°. Die Menge des verbrauchten Phosphoroxychlorids bis zum Nachlassen der Salzsäureentwickelung betrug 12,8 Grm. Die erkaltete Schmelze erstarrt nach Zusatz von Wasser krystallinisch. Sie wurde zum Entfernen der unveränderten Benzoësäure mit stark verdünnter Kalilauge in der Kälte gewaschen und zwei Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0,2166 Grm. Substanz ergaben 0,6239 Grm. CO_2 und 0,1040 Grm. H_2O oder C = 78,56 %, H = 5,33 %, welche mit der Verbindung $C_{13}H_{10}O_2$ übereinstimmen.

	Berechnet.	Gefunden.
C	= 78,79 %	78,56 %
H	= 5,05 „	5,33 „

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 69°. Den Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung nach ist also dieser Körper Phenolbenzoësäureäther, welcher schon früher, zuerst von Malin[1]), dann von Doebner[2]) untersucht wurde. Nach diesem Verfahren erhielt ich aus 11 Grm. Benzoësäure und 10 Grm. Phenol 12 Grm. analytisch reinen Aether, die Ausbeute beträgt also mehr als 50 % der berechneten.

Auf ähnliche Weise und eben so glatt erhielt ich durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Bernsteinsäure das Succinylphenol

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}CO\,.\,OC_6H_5 \\ | \\ CH_2\text{-}CO\,.\,OC_6H_5 \end{array}.$$

Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 119°. Weselsky[3]), welcher zuerst das Succinylphenol dargestellt hat, giebt den Schmelzpunkt seines Präparates bei 118° an.

---

1) Ann. Chem. Pharm. 137, 78.

2) Ber. Berl. chem. Ges. 1880, S. 2222.

3) Das. 1869, S. 519.

Resorcindibenzoëäther.

11 Grm. Benzoësäure wurden mit 5 Grm. Resorcin zum Schmelzen erhitzt und der Schmelze allmählich 13 Grm. Phosphoroxychlorid zugesetzt. Die Einwirkung findet bei 120°—125° statt. Die stark roth gefärbte Schmelze wurde zuerst mit stark verdünnter Kalilauge in der Kälte gewaschen und sodann in Alkohol gelöst. Nach 24stündigem Stehen scheiden sich blassroth gefärbte Krystalle ab, die aber unter dem Mikroskop nicht homogen waren. Man sah, dass den die Hauptmenge bildenden farblosen Blättchen hier und da dunkelrothe Nadeln beigemengt waren. Durch Umkrystallisiren aus Aether, worin die rothen Nadeln nur wenig löslich sind, konnte die in Blättern krystallisirende Substanz leicht rein erhalten werden. Ueber Schwefelsäure getrocknet lieferte sie dann bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,2203 Grm. Substanz gaben 0,6106 Grm. CO_2 und 0,0929 Grm. H_2O oder C = 75,59 %, H = 4,69 %.

Die aus diesen Zahlen berechnete Verbindung: $C_{20}H_{14}O_4$ enthält:

	Berechnet.	Gefunden.
C =	75,47 %	75,59 %
H =	4,40 „	4,69 „

Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 117°. Danach ist der Körper der zuerst von Malin[1]) dargestellte neutrale Resorcinbenzoësäureäther, dessen Schmelzpunkt auch Doebner[2]) bei 117° fand. Bei hier beschriebenem Verfahren habe ich 62 % der angewandten Materialien als analytisch reinen Aether erhalten.

Den oben erwähnten, in rothen Nadeln krystallisirenden Körper erhielt ich in reinem Zustande aus dem in Aether ungelöst gebliebenen Theil; doch war die Menge nicht für eine Elementaranalyse ausreichend. In alkoholischer Lösung giebt dieser Körper mit Brom ein rothes Substitutionsprodukt, das aus heissem Alkohol, Aether oder Eisessig leicht in feinen, mikroskopischen Nadeln krystallisirt. In wässrigen Alkalien löst sich das Bromprodukt nur wenig, leichter in

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 76.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 2278.

alkoholischen, mit einer dem Eosin ähnlichen Farbe. Allem Anscheine nach ist daher diese durch Phosphoroxychlorid entstehende Substanz identisch mit dem von Doebner[1]) aus Benzotrichlorid und Resorcin erhaltenen Produkte.

Ich habe auf gleiche Weise durch Erhitzen von 1 Mol. Bernsteinsäure mit 1 Mol. Resorcin und Phosphoroxychlorid den Succinyläther des Resorcins darzustellen versucht. Die Reaction verlief auch hier in ähnlicher Weise unter starker Chlorwasserstoffentwicklung. Durch Zusatz von Wasser zu der erkalteten Schmelze wurde ein gelbes Harz abgeschieden, das sich in Alkohol und Alkalien mit der gleichen und ebenso intensiven Fluorescenz, wie das Succinylfluoresceïn löste. Auf keine Weise aber wollte es mir gelingen, daraus das von Nencki u. Sieber beschriebene Succinylfluoresceïn darzustellen; auch giebt dieses harzige Produkt, das offenbar der Bernsteinsäureäther des Resorcins und mit dem Malin'schen Succinylresorcin identisch ist, kein Succinyleosin.

Orcinbenzoësäureäther.

Zu dem geschmolzenen Gemenge von 1,7 Grm. Orcin und 3,3 Grm. Benzoësäure wurde unter Erwärmen tropfenweise Phosphoroxychlorid (2,0 Grm.) hinzugegeben. Die Reactionstemperatur schwankt zwischen 120°—130°. Die gelb gefärbte Schmelze wurde zuerst mit stark verdünnter Kalilauge, dann mit freiem Wasser ausgewaschen und in verdünntem heissen Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten scheidet sich eine ölige gelbe Flüssigkeit aus, die nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren wurde dieser Aether farblos erhalten. Die Elementaranalyse des über Schwefelsäure getrockneten Präparates lieferte folgende Zahlen:

0,2439 Grm. Substanz gaben 0,6781 Grm. CO_2 und 0,1141 Grm. H_2O oder C = 75,85 %, H = 5,19 %, welche der Formel $C_{21}H_{16}O_4$ oder

$$\begin{matrix} C_6H_5\text{-}COO \\ C_6H_5\text{-}COO \end{matrix}\Big\rangle C_6H_3 . CH_3$$

entsprechen.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1880, 610.

		Berechnet.	Gefunden.
C	=	75,90 %	75,85 %
H	=	4,82 „	5,19 „

Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 88°.

Ausser diesen Aethern erhielt ich ähnliche Verbindungen aus Orcin und Bernsteinsäure, sowie aus Orcin und Oxalsäure. Auch aus Phenol und wasserfreiem Aethylalkohol erhielt ich eine gelbliche, auf Wasser schwimmende, röthlich gefärbte, nach Phenetol riechende Flüssigkeit. Aus Glycerin und Essig- und Benzoësäure, sowie aus Glycerin und Phenol erhielt ich ebenfalls ähnliche ätherartige Verbindungen, die ich jedoch nicht genauer untersucht habe. Aus dem Mitgetheilten geht aber zur Genüge hervor, wie allgemein die Aetherbildung mittelst Phosphoroxychlorid ist.

Bern, Laboratorium des Prof. Nencki, im Mai 1882.

Ueber Resocyanin und die Einwirkung von Acetessigäther auf die Phenole bei Gegenwart wasserentziehender Mittel;

von

Max Wittenberg.

Im Anschluss an meine Untersuchungen über das Resocyanin[1]) habe ich zunächst nachzutragen, dass schmelzendes Kalihydrat daraus Resorcin abspaltet.

Wird Resocyanin in einer Silberschale mit Kalihydrat zum Schmelzen erhitzt, bis aus einer herausgenommenen Probe durch Säure keine unveränderte Substanz mehr gefällt wird, was schon nach kurzem Erhitzen erfolgt, so erhält man ausser Kohlensäure als einziges Spaltungsprodukt nur noch Resorcin. Die Schmelze wurde in wenig Wasser gelöst,

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 125 ff.

mit Salzsäure neutralisirt und mit Aether ausgezogen. Nach Verdunsten des ätherischen Auszuges hinterblieb ein in Wasser leicht löslicher Rückstand, der im Exsiccator über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte und alle Reactionen des Resorcins zeigte. Die Substanz wurde aus Benzol umkrystallisirt und die Analyse derselben ergab folgende mit der Formel des Resorcins übereinstimmende Zahlen:

0,2820 Grm. der Substanz gaben 0,6738 Grm. CO_2 und 0,1457 Grm. H_2O oder 65,2 % C und 5,74 % H.

Gefunden.	Für $C_6H_6O_2$ berechnet.
65,2	65,45 % C
5,74	5,45 „ H
—	— „ O

In Capillarröhrchen schmolzen die Krystalle bei 117°. Der Schmelzpunkt des reinen Resorcins wird bei 118° angegeben.

Während ich noch mit den Analysen der Derivate des Resocyanins beschäftigt war, machte im hiesigen Laboratorium W. Schmid[1]) die Beobachtung, dass durch Erhitzen von Acetessigäther und Resorcin mit Chlorzink ebenfalls Resocyanin entsteht. Die weitere Verfolgung der Reaction zwischen Acetessigäther und Resorcin zeigte uns, dass auch bei Anwendung von conc. Schwefelsäure, Phosphoroxychlorid oder Benzotrichlorid Resocyanin gebildet wird. Ferner haben wir gesehen, dass mittelst conc. Schwefelsäure auch aus anderen Phenolen, wie namentlich Pyrogallol und Orcin und Acetessigäther ebenfalls neue, in Wasser schwer lösliche, farblose, schön krystallisirende Verbindungen entstehen; auch ist die Ausbeute an diesen Substanzen die grösste bei Anwendung von conc. Schwefelsäure.

Die elegante und ergiebige Darstellungsweise des Resocyanins und dessen Homologen aus Acetessigäther erleichterte mir die Untersuchung wesentlich und gab auch neue Anhaltspunkte zum Verständniss der Reaction, sowie der molecularen Structur dieser Körper. Wir wollen später hierauf zurückkommen; zunächst will ich die aus Acet-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 81 ff.

essigäther und Pyrogallol resp. Orcin erhaltenen neuen Verbindungen beschreiben.

Pyrogallol löst sich in Acetessigäther in der Kälte leicht auf. Werden 3 Gew.-Thle. Pyrogallol und 2 Gew.-Thle. Acetessigäther auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und bei Anwendung von 12 Grm. Pyrogallol mit wenigen Tropfen conc. Schwefelsäure versetzt, so färbt sich das Gemisch gelbroth und geräth in lebhaftes Schäumen. Nach wenigen Minuten lässt das Schäumen nach und schon auf dem Wasserbade erstarrt die Flüssigkeit zu einer festen Masse, was durch Schütteln oder Umrühren befördert wird. Das Produkt wird, um das unveränderte Pyrogallol zu entfernen, mit kaltem Wasser übergossen und filtrirt, der Filterrückstand gut abgepresst und aus verdünntem, etwa 50proc. Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten krystallisirt die neue Substanz aus, die am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten wird. Sie krystallisirt in farblosen, rhombischen Säulen und Blättchen. Die lufttrockne Substanz enthält Krystallwasser, das bei 110° im Luftbade entweicht.

Die Analysen des bei 110° getrockneten Präparates ergaben Zahlen, aus welchen die Formel $C_{15}H_{12}O_6$ berechnet wird:

0,2317 Grm. der Substanz lieferten 0,5298 Grm. CO_2 und 0,0919 Grm. H_2O oder 62,34 % C und 4,4 % H.

0,2293 Grm. der Substanz lieferten 0,5259 Grm. CO_2 und 0,0920 Grm. H_2O oder 62,54 % C und 4,45 % H.

Nach der Formel $C_{15}H_{12}O_6$ berechnet.	Gefunden. 1.	2.
62,50 % C	62,36	62,54
4,17 „ H	4,40	4,45

0,18343 Grm. der lufttrocknen Substanz im Luftbade bei der oben erwähnten Temperatur getrocknet, verloren 0,1599 Grm., was in Procenten 8,7 ausmacht. Die Formel $C_{15}H_{12}O_6 + 1\frac{1}{2} H_2O$ verlangt 8,57 % Krystallwasser.

Dieser Körper, den ich aus weiter unten zu erörternden Gründen mit dem Namen „Allylendigallein“ bezeichnen werde, schmilzt im Capillarröhrchen bei 235° (uncorr.). In

kaltem Wasser ist er unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in Benzol und Aether.

Eine sogar sehr verdünnte Lösung von Allylendigalleïn wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. In Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe auf, die an der Luft nach und nach dunkler wird. Vermischt man heisse wässrige Lösung von Allylendigalleïn mit Bleizucker, so entsteht ein citronengelber gelatinöser Niederschlag. Eine heisse Lösung von Allylendigalleïn giebt mit Barytwasser anfangs einen gelatinösen, ziegelrothen Niederschlag, der aber beim Erwärmen in gelbe, federbartähnlich gruppirte Nädelchen übergeht.

Wie also aus allem Vorhergehenden ersichtlich, ist das Allylendigalleïn, namentlich auch Alkalien gegenüber, viel beständiger als das Pyrogallol.

Allylendigalleïn mit dem doppelten Gewichte Essigsäureanhydrid einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, giebt ein schön krystallisirendes Acetylderivat, das beim Vermischen der essigsauren Lösung mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols sich in grossen, farblosen, durchsichtigen Krystallen ausscheidet. Ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol reicht aus, um die Krystalle vollständig rein zu bekommen. Lufttrocken verlieren dieselben im Exsiccator über Schwefelsäure nichts an Gewicht, enthalten also kein Krystallwasser. Die Analyse zeigte, dass zwei Wasserstoffatome durch Acetyl ersetzt wurden.

0,2365 Grm. der Substanz gaben 0,5296 Grm. CO_2 und 0,0988 Grm. H_2O, entsprechend 61,07 % C und 4,6 % H.

$C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$ enthält:	Gefunden.
61,29 % C	61,07
4,4 „ H	4,60

Diacetylallylendigalleïn ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 176°.

Ebenso einfach und ergiebig ist die Reaction zwischen Acetessigäther und Orcin. 3 Thle. des bei 110° getrockneten Orcins, 2 Thle. Acetessigäther werden im offenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt und mit wenig Schwefelsäure

tropfenweise versetzt. Auch hier färbt sich die Lösung gleich zu Anfang braunroth und geräth in starkes Schäumen, das aber nur wenige Minuten anhält. Nach 10—15 Minuten ist die Reaction vollendet, die Flüssigkeit wird fest. Umrühren beschleunigt den Verlauf. Die Schmelze wird mit Wasser übergossen, der Rückstand filtrirt, ausgewaschen und in heissem Wasser gelöst, aus welchem beim Erkalten nadelförmige Krystalle sich abscheiden. Die weitere Reinigung geschieht am besten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 50—60 % Alkohol.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

0,2287 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,5717 Grm. CO_2 und 0,1182 Grm. H_2O, entspr. 68,17 % C und 5,73 % H.

0,2225 Grm. der Substanz gaben 0,5640 Grm. CO_2 und 0,1156 Grm. H_2O, entspr. 68,2 % C und 5,76 % H.

Aus diesen Zahlen lassen sich mit guter Uebereinstimmung zwei empirische Formeln: $C_{17}H_{16}O_5$ und $C_{31}H_{30}O_9$ berechnen, wie dies aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

1) Für $C_{17}H_{16}O_5$ berechnet:	2) Für $C_{31}H_{30}O_9$ berechnet:
68,00 % C	68,13 % C
5,33 „ H	5,49 „ H

Gefunden:

1.	2.
68,17 % C	68,20 % C
5,73 „ H	5,76 „ H

Die gefundene Krystallwassermenge würde, je nachdem wir die erste oder die zweite der beiden Formeln berücksichtigen, zu $1^1/_2$ resp. 2 Mol. Wasser stimmen.

Dieser Körper schmilzt bei 249°, ist in Wasser ganz unlöslich, auch in kaltem Alkohol schwer, dagegen in kochendem ziemlich leicht löslich. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt. In fixen Alkalien und Ammoniak löst er sich mit schwach gelber Farbe. Die alkoholischen Lösungen werden durch Metallsalze nicht gefällt.

Um zu entscheiden, welche von den beiden empirischen Formeln dieser Verbindung wirklich zukommt, habe ich zwei Derivate derselben: nämlich das Acetyl- und Bromsubstitutionsprodukt dargestellt; obgleich, wie ich vorausschicken

will, durch die Darstellung dieser beiden Produkte die Frage mit Sicherheit nicht entschieden werden konnte.

Das Acetylderivat wurde durch mehrstündiges Erhitzen mit dem dreifachen Gewichte Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhalten. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem krystallinischen Magma, das aus weissen verfilzten Nadeln besteht. Die abfiltrirten und abgepressten Krystalle wurden aus 90 % Alkohol umkrystallisirt. An der Luft getrocknet verloren sie im Exsiccator über Schwefelsäure nichts mehr an Gewicht. Im Capillarröhrchen schmolzen sie genau bei 200°. Ihre Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2651 Grm. der Substanz gaben 0,6452 Grm. CO_2 und 0,1234 Grm. H_2O, was 66,37 % C und 5,25 % H ausmacht.

1. $C_{17}H_{15}(C_2H_3O)O_5$ enthält:	2. $C_{31}H_{28}(C_2H_3O)_2O_9$ enthält:	Gefunden.
66,66 % C	66,66	66,37
5,26 „ H	5,39	5,25

Wie also aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, ist das Acetylderivat für keine der beiden Formeln entscheidend. Ich versuchte daher ein Bromsubstitutionsprodukt darzustellen, nachdem ich berechnete, dass gerade die beiderseitigen möglichen Bromsubstitutionsprodukte einen merklichen, ausserhalb der Fehler der Analyse liegenden Unterschied in ihrer procentischen Zusammensetzung haben müssten.

Lässt man zu dem in Alkohol gelösten Körper, sei es Bromdampf, sei es in Alkohol oder Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom hinzutreten, so entsteht sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag, der aber, unter dem Mikroskop betrachtet, nicht homogen ist, indem er etwa zur Hälfte aus rhombischen Nadeln, zur anderen aber aus Quadrattafeln besteht. Offenbar entstehen hier zugleich verschiedene Bromsubstitutionsprodukte, die auseinander zu trennen trotz mannigfacher Versuche mir nicht gelang.

Da die Analysen des Gemenges noch am nächsten der Formel $C_{31}H_{24}Br_6O_9$ standen, so habe ich zu einer abgewogenen Menge des Körpers die für die obige Gleichung erforderliche Menge Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst und

unter Umschütteln allmählich zu seiner alkoholischen Lösung hinzugefügt. Der entstandene krystallinische Niederschlag, der nur aus quadratischen Tafeln bestand, ergab trotzdem für keine der beiden Formeln stimmenden Zahlen, wie dies die folgenden Analysen des im Exsiccator getrockneten Bromderivates ergeben:

0,2744 Grm. der Substanz gaben 0,3844 Grm. CO_2 und 0,0645 Grm. H_2O, entspr. 38,2 % C und 2,67 % H.

0,2478 Grm. der Substanz gaben 0,3451 Grm. CO_2 und 0,0633 Grm. H_2O, entspr. 37,98 % C und 2,5 % H.

0,2597 Grm. der Substanz gaben nach der Methode von Carius 0,2820 Grm. AgBr, entspr. 46,2 % Br.

0,2700 Grm. der Subst. gaben 0,2912 Grm. AgBr oder 45,88 % Br.

Die Verbindung: $C_{17}H_{12}Br_3O_5$ enthält:		Die Verbindung: $C_{31}H_{24}Br_6O_9$ enthält:	
38,00 %	C	36,47 %	C
2,40 „	H	2,35 „	H
44,69 „	Br	47,00 „	Br
— „	O	— „	O

Gefunden:

1.	2.	
38,2	37,98 %	C
2,6	2,50 „	H
46,2	45,88 „	Br
—	— „	O

Betrachtet man die Entstehung des Resocyanins und Allylendigalleïns aus Acetessigäther und Resorcin resp. Pyrogallol, so ergiebt sich, dass im ersten Falle auf 3 Mol. Resorcin, im zweiten Falle auf 2 Mol. Pyrogallol 1 Mol. Acetessigäther in Reaction eintritt. Man könnte die beiden Zersetzungsgleichungen etwa folgendermaassen schematisiren:

$$3\,C_6H_6O_2 + C_6H_{10}O_3 = C_{21}H_{18}O_6 + C_2H_6O + H_2O + CH_2O$$
$$2\,C_6H_6O_3 + C_6H_{10}O_3 = C_{15}H_{12}O_6 + C_2H_6O + H_2O + CH_2O$$

oder auch

$$3\,C_6H_6O_2 + C_6H_{10}O_3 = C_{21}H_{18}O_6 + C_2H_6O + CO_2 + CH_4$$
$$2\,C_6H_6O_3 + C_6H_{10}O_3 = C_{15}H_{12}O_6 + C_2H_6O + CO_2 + CH_4.$$

Ich bin jedoch weit entfernt, diese Schemata als den wahren Ausdruck der jedenfalls complexen Reaction zu betrachten. Thatsache ist es aber, dass in beiden Fällen bei der Spaltung des Acetessigäthers die Allylengruppe (C_3H_4)

resultirt, welche an die Stelle der Wasserstoffe im Resorcin resp. Pyrogallol tritt. Die wahrscheinlichste Annahme ist daher die, dass Acetessigäther ähnlich wie durch Einwirkung von Säuren unter Aufnahme von einem Molekül Wasser in Aceton, Alkohol und Kohlensäure zerfällt und aus dem Aceton im Entstehungszustande unter Austritt von H_2O die Atomgruppe C_3H_4 resultirt. In welcher Weise der Wasseraustritt erfolgt, ob nach der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\,O \\ | \\ CH\;H_2 \end{array}$$

oder auch

$$\begin{array}{l} CH_2\,H \\ | \\ C\,O \\ | \\ CH_2\,H \end{array}$$

lässt sich hier nicht entscheiden. Obgleich der Umstand, dass Resocyanin auch beim Erhitzen von Resorcin mit Citronensäure entsteht, welche dabei unter Abspaltung des Hydroxyls und der Carboxyle den symmetrischen Kohlenwasserstoff $-CH_2-\overset{\|}{C}-CH_2-$ giebt, eher zu Gunsten der zweiten Annahme spricht.

Wie ich schon früher gezeigt habe, treten als Nebenprodukte bei der Bildung von Resocyanin aus Citronensäure und Resorcin hauptsächlich Wasser und Kohlenoxyd auf. Der Zerfall des Citronensäuremoleküls kann auf folgende Weise veranschaulicht werden:

$$\begin{array}{l} CH_2-CO\;OH \\ | \\ C-\!-\!-\!-\;OH \\ C-\!-\!-CO\;OH \\ | \\ CH_2-CO\;OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ C= \\ | \\ CH_2 \end{array} + 3\,(CO) + 4\,(OH).$$

Citronensäure

Unter Abspaltung also von 3 Mol. Kohlenoxyd und 4 Hydroxylen, welche mit 4 Wasserstoffatomen der Resorcine zu 4 Mol. H_2O sich vereinigen, resultirt das vierwerthige Allylen, $-H_2C-\overset{\|}{C}-CH_2-$, welche an Stelle der Resorcinwasserstoffe eintritt, weshalb man das Resocyanin auch als „Allylentriresorcin" bezeichnen könnte.

$$
\begin{array}{l}
C_6H_4\begin{cases} OH \\ O-CH_2 \end{cases} \\
\qquad\qquad\quad | \\
C_6H_4 \langle {}^{O}_{O} \rangle C \\
\qquad\qquad\quad | \\
C_6H_4\begin{cases} O-CH_2 \\ OH \end{cases}
\end{array}
\quad \text{Resocyanin.}
$$

Demgemäss muss auch die Structurformel der aus Pyrogallol und Acetessigäther entstehenden Verbindung folgende sein:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\; /OH \\
C_6H_3-O-CH_2 \\
\qquad\; \backslash O \backslash \quad | \\
\qquad\qquad\; > C \\
\qquad\; /O / \quad | \\
C_6H_3-O-CH_2 \\
\qquad\; \backslash OH
\end{array}
\quad \text{Allylendigalleïn.}
$$

Die von mir in meiner ersten Mittheilung noch offen gelassene Frage, ob die Gruppe C_3H_4 Benzol- oder Hydroxylwasserstoffe in den Resorcinmolekülen ersetzt, halte ich namentlich auf Grund der Analysen der Acetylderivate als zu Gunsten der letzteren Annahme für entschieden.

In der That werden sowohl in dem Resocyanin, wie in dem Allylendigalleïn nur zwei Wasserstoffe durch Acetyl ersetzt. Die beiden Substitutionsprodukte sind in Alkalien nicht mehr löslich, als Zeichen, dass keine freien Hydroxyle mehr vorhanden sind.

Die Structurformeln:

$$
\begin{array}{l}
CH_2-C_6H_3(OH)_2 \\
| \\
C——C_6H_3(OH)_2 \\
\| \\
CH—C_6H_3(OH)_2
\end{array}
= C_{21}H_{18}O_6
$$

und

$$
\begin{array}{l}
CH_2-C_6H(OH)_3 \\
|\;\; / \\
C \langle \\
|\;\; \backslash \\
CH_2-C_6H(OH)_3
\end{array}
= C_{15}H_{12}O_6
$$

enthalten, wie man sieht, je sechs durch Acetyl ersetzbare Wasserstoffe.

Die Reaction zwischen Orcin und Acetessigäther erfolgt

hingegen nach einem anderen Schema und je nachdem man der Formel $C_{17}H_{16}O_5$ oder der Formel $C_{31}H_{30}O_9$ den Vorzug giebt, könnte man sie durch folgende Structurformeln veranschaulichen:

```
            ╱CH₂—CH₂
     C₆H₃<—OH    |
            ╲OH    |
1)                CO   = C₁₇H₁₆O₅.
            ╱OH    |
     C₆H₃<—OH    |
            ╲CH=CH
```

```
            ╱CH₂—CH—CH₂╲
     C₆H₃<—OH   |    OH —>C₆H₃
            ╲OH   |    OH ╱
2)                CO                = C₃₁H₃₀O₉.
            ╱OH   |    OH ╲
     C₆H₃<—OH   |    OH —>C₆H₃
            ╲CH₂—CH   CH₂╱
```

Auch durch Erhitzen von α-Naphtol und Acetessigäther erhielt ich ebenfalls eine krystallinische Verbindung, die aber, nach den ersten Analysen zu urtheilen, nicht dem Resocyanin oder Allylendigalleïn analog ist, sondern ähnlich wie die Substanz aus Orcin eine complexere Zusammensetzung zu haben scheint.

Ich habe versucht, durch Charakterisirung der bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Acetessigäther und Phenole entstehenden Nebenprodukte mir über den Entstehungsmodus dieser Substanz, sowie den Verlauf der Reaction Aufklärung zu verschaffen.

Schmid[1]) fand, dass bei der Einwirkung von Chlorzink auf Acetessigäther, Essigsäure und Kohlensäure auftreten. Genau die gleichen Produkte habe ich nachweisen können; ausserdem habe ich constatirt, dass ausser CO_2 keine anderen gasigen Produkte dabei entstehen. Weder Grubengas noch Formaldehyd war nachzuweisen.

Oben wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass bei der Resocyaninbildung aus dem Acetessigäther zunächst Aceton abgespalten werde, welches letztere unter Wasser-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 81 ff.

austritt das vierwerthige Allylen liefert. Ich habe die Richtigkeit dieser Vermuthung geprüft und gefunden, dass die Condensation zwischen Aceton und Phenol in anderer Richtung verläuft.

Aceton verbindet sich leicht mit Phenolen bei Anwendung wasserentziehender Mittel, wie conc. Schwefelsäure, Chlorzink, sogar wässrige Salzsäure; die dabei eutstehenden harzigen Condensationsprodukte waren aber wenig zu einer eingehenden Untersuchung einladend. Nur als ich Pyrogallol in Aceton gelöst mit conc. Schwefelsäure vermischte, entstand ein krystallinisches Produkt, das aber sehr unbeständig war, und bei dem Versuche, es durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen, sich unter Bräunung zersetzte.

Ich gelangte jedoch zum gewünschten Ziele, als ich die conc. Schwefelsäure durch Phosphoroxychlorid ersetzte.

2 Gew.-Thle. Pyrogallussäure wurden in 1 Gew.-Thl. reinem (aus der Bisulfitverbindung dargestellten) Aceton gelöst. Durch Zusatz von einigen Tropfen Phosphoroxychlorid geräth die Flüssigkeit in's Schäumen; es ist zweckmässig, die Operation in einem geräumigen Kolben vorzunehmen, um das Ueberlaufen zu verhüten. Nach wenigen Minuten ist die Reaction vollendet und die Flüssigkeit erstarrt. Die Schmelze wird, um das überschüssige Phosphoroxychlorid zu zersetzen, mit kaltem Wasser übergossen, wobei das neue Produkt ungelöst zurückbleibt, das mit kaltem Wasser gewaschen und aus 10—15 % Alkohol umkrystallisirt wird. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich wetzsteinartige Krystalle aus, die kein Krystallwasser enthalten. Im Capillarröhrchen erhitzt schmilzt dieser Körper nicht, gegen 250° bräunt sich die Substanz offenbar in Folge theilweiser Zersetzung.

Die Analysen der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

0,2530 Grm. der Substanz gaben 0,6044 Grm. CO_2 und 0,1510 Grm. H_2O oder 65,15 % C und 6,63 % H.

0,2400 Grm. der Substanz gaben 0,5720 Grm. CO_2 und 0,1465 Grm. H_2O oder 65,0 % C und 6,77 % H.

0,2111 Grm. der Substanz gaben 0,5028 Grm. CO_2 und 0,1299 Grm. H_2O oder 64,95 % C und 6,7 % H.

Für $C_9H_{10}O_3$ berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.
65,06 % C	65,15	65,00	64,95
6,03 „ H	6,68	6,77	6,70

Auffallend ist der hohe Wasserstoffgehalt; doch würde die Verbindung $C_9H_{12}O_3$ 64,28 % C und 7,12 % H haben; die Verbindung $C_9H_{11}O_3$ enthält 64,66 % C und 6,5 % H.

Die Entstehung dieser Substanz aus Aceton und Pyrogallol veranschaulicht folgende Gleichung:

$$C_6H_3(OH)_3 + CO(CH_3)_2 = C_9H_{10}O_3 + H_2O.$$

Ich werde deshalb die Substanz mit dem Namen „Gallacetonin" bezeichnen.

Alkalien zu einer Lösung von Gallacetonin hinzugesetzt erzeugen eine braungelbe Färbung, die rasch dunkel wird. Eisenchlorid bringt eine anfänglich intensive, später erblassende, dunkel purpurrothe Färbung hervór. Durch Bleizucker wird ein anfänglich grünlicher, beim Schütteln ziegelrother Niederschlag erzeugt. Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung der Substanz reducirt $AgNO_3$-Lösung in der Kälte, wie überhaupt diese Substanz im Vergleich mit Allylendigalleïn viel unbeständiger ist. In Alkohol und Aether ist Gallacetonin leicht löslich, in kaltem Wasser dagegen unlöslich.

Gallacetonin mit dem doppelten Gewichte Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht, giebt ein Monoacetylderivat, das durch Zusatz von absolutem Alkohol aus der essigsauren Lösung in krystallinischen Blättchen abgeschieden wird. Durch ein einmaliges Umkrystallisiren ist das Acetylprodukt vollkommen rein. Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0,2258 Grm. der Substanz gaben 0,5218 Grm. CO_2 und 0,1208 Grm. H_2O oder 63,02 % C und 5,94 % H.

Die Verbindung $C_9H_9(C_2H_3O)O_3$ enthält:	Gefunden:
63,40 % C	63,02 % C
5,76 „ H	5,94 „ H

Die Entstehung, Zusammensetzung und Eigenschaften des Gallacetonins zeigen, dass seine Constitution durch die

Structurformel: $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup OH \\ -O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ auszudrücken ist.

Die Annahme, dass der Sauerstoff des Acetons nicht mit dem hydroxylischen, sondern mit den Benzolwasserstoffen als Wasser ausgetreten ist, und dass folglich dem Gallacetonin die Formel: $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = C_6H(OH)_3$ zukommt, ist durchaus unwahrscheinlich.

Nach den Erfahrungen, die im hiesigen Laboratorium gemacht wurden, entstehen beim Erhitzen von Säuren und Phenolen mit Phosphoroxychlorid nicht Oxyketone, sondern Säureäther der Phenole; auch enthält das Gallacetonin nur einen durch Acetyl ersetzbaren Wasserstoff, was ebenfalls zu Gunsten der Annahme spricht, **dass Gallacetonin gleich wie die aus Acetessigäther erhaltenen Produkte Aetherarten der mehrbasischen Phenole sind.**

Bern, Nencki's Laboratorium, im Juni 1882.

Die Darstellung des Traubenzuckers nach Neubauer's Vorschrift mittelst der Schwarz'schen Methode und seine Reinheit;

von

Prof. **Worm Müller.**

(Aus dem physiologischen Institut zu Christiania.)

Herr Dr. F. Soxhlet hat in seiner Arbeit: „Das Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Kupfer- und Quecksilberlösungen“ (dies Journal [2] 21, 227—317), angegeben,

dass man mittelst der Schwarz'schen Methode nach Neubauer's Vorschrift chemisch reinen Traubenzucker nicht darzustellen vermag, dass es nicht gelingt, denselben aus absolutem Alkohol mit einiger Sicherheit umzukrystallisiren, weil er sich hierbei gewöhnlich als Syrup ausscheide (S. 242—244), und dass die abweichenden Resultate der Titrirungsversuche namentlich mit Knapp'scher Flüssigkeit davon herrühren, dass der von anderen Verfassern benutzte Traubenzucker nicht chemisch rein gewesen ist (S. 307—308).

Wenn auch eingeräumt werden muss, dass es einzelnen Forschern nicht gelungen ist, chemisch reinen Traubenzucker darzustellen, so sind doch die von Soxhlet im Allgemeinen ausgeprochenen Angaben nicht haltbar, und ich hätte daher eine Erwiderung derjenigen Herren Chemiker erwartet, welche sich von Anfang an damit beschäftigt haben. Das ist indess nicht geschehen, weshalb ich es als angemessen erachte, über das von mir angewandte Verfahren Rechenschaft abzulegen, um so mehr, als Chemiker mir mitgetheilt haben, dass sie auf Schwierigkeiten gestossen wären, wenn sie nach Neubauer's Angaben gearbeitet hätten. Da die Darstellung aus Honig keineswegs leicht und sicher ist und da mir die Reinigung des gewöhnlichen Traubenzuckers nach Mohr[1]) ein schlechtes Resultat ergab, so habe ich mich schon seit 1876 der Schwarz'schen Methode bedient und dieselbe als zweckdienlich erkannt.

Wie bekannt, beruht dieses Verfahren darauf, dass 80proc. mit Salzsäure versetzter Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach grössere Mengen Rohrzucker auflöst und in Invertzucker verwandelt. Nach Neubauer geht man zweckmässig auf folgende Weise vor[2]): „5—600 Ccm. 80proc. Alkohol versetzt man mit 30—40 Ccm. rauchender Salzsäure und trägt in diese Mischung feingepulverten Rohrzucker nach und nach ein. Hört das Lösungsvermögen in der Kälte nach erneuertem Zusatz von

[1]) Fresenius' Zeitschr. anal. Chem. 1876, S. 192.
[2]) A. a. O. S. 192—193.



Rohrzucker und wiederholtem Umschütteln allmählich auf, oder beginnt bereits der gebildete Traubenzucker sich auszuscheiden, so giesst man die Flüssigkeit von etwa noch vorhandenem Rohrzucker ab und überlässt sie in einem verschlossenen Glase der Krystallisation. Ist diese beendigt, so sammelt man den auskrystallisirten Traubenzucker auf einem Filter, wäscht mit Weingeist bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus und lässt die Krystalle sodann auf Fliesspapier an der Luft vollständig trocken werden. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so krystallisirt man aus kochendem absolutem Alkohol um und erhält so ein Präparat von vorzüglicher Reinheit. Die saure alkoholische Mutterlauge sättigt man darauf in der Kälte abermals mit gepulvertem Rohrzucker, worauf man nach einiger Zeit eine zweite Krystallisation von reinem Traubenzucker erhält. Schliesslich färbt sich die saure Alkohollösung am Lichte gelblich, ja schwach bräunlich, allein sie wird dadurch zur weiteren Darstellung von Traubenzucker nicht unbrauchbar; ich benutze ein und dieselbe Alkoholmischung schon über $1^1/_2$ Jahr zur Darstellung von Traubenzucker.“ Von der Reinheit desselben überzeugte sich dieser exacte Forscher durch Titriren mit Fehling'scher Flüssigkeit und durch die Elementaranalyse.

Nach meinen Erfahrungen müssen indess mehrere Cautelen beobachtet werden, wenn man sich darauf verlassen will, reinen Traubenzucker in genügender Menge constant zu erhalten, und das Verfahren wird dadurch bedeutend vereinfacht, dass es nicht nothwendig ist, denselben aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren, wenn man die Lösungen filtrirt, bevor sie behufs Krystallisation in einen kalten Raum gestellt werden.

Man wird natürlich um so mehr Rohrzucker invertirt erhalten, je grösser der Salzsäuregehalt ist und eine je höhere Temperatur beim Auflösen des Rohrzuckers in dem salzsäurehaltigen Alkohol angewandt wird, aber andererseits tritt unter diesen Umständen leicht eine weitergehende Zersetzung ein. Salzsäure in grossem Ueberschuss erzeugt gefärbte Lösungen, während ein geringer Ueberschuss nur eine geringere

Menge Rohrzucker auflöst und umwandelt. Es hat sich nun gezeigt, dass bei gewöhnlicher Temperatur 30—40 Ccm. rauchende Salzsäure auf 600 Ccm. Alkohol ein Verhältniss ist, bei dem man eine grössere Ausbeute erhält und gleichzeitig im Wesentlichen das Gelbfärben der Flüssigkeit vermeidet. Wendet man längere Zeit hindurch eine Temperatur von 40—50° an, so wird man leicht dem Uebelstande ausgesetzt sein, gelbe bis braungelbe Lösungen zu erhalten, aus denen der Traubenzucker nicht immer farblos krystallisirt, so dass man Unannehmlichkeiten beim Reinigen hat, und bei einer höheren Temperatur von z. B. 60° riskirt man, braune melassenartige Massen zu erhalten, aus denen der Traubenzucker äusserst schwierig herauskrystallisirt und jedenfalls so schmutzig, dass er unbrauchbar ist. Bei einer Temperatur von 10° (oder niedriger) dagegen wird verhältnissmässig wenig Rohrzucker aufgelöst werden; es hat sich herausgestellt, dass eine Temperatur von 18—25° die zweckmässigste ist. Ferner muss bemerkt werden, dass die Lösungen nicht in das Sonnenlicht zu stellen sind, sondern an einen dunkeln Ort, da sie sonst leicht braun werden, was hervorgehoben werden muss, weil die Auflösung langsam vor sich geht, gewöhnlich im Laufe von 3—4 Wochen.

Um diese Verhältnisse zu veranschaulichen, will ich folgende, bei einer Temperatur von circa 15° (—20°) angestellte Versuchsreihe mittheilen. Am 28. März 1877 nahm eine Darstellung von Traubenzucker in 9 verschiedenen Proben ihren Anfang. Im Laufe von ca. 4 Wochen — bis zum 22. April — hatten die verschiedenen Proben folgende Mengen fein gepulverten Rohrzuckers aufgenommen; vergl. die unten stehende Tabelle:

	Alkohol.									Zucker.	
No. 1.	600	Ccm.	und	5	Ccm.	rauchende	HCl	nahmen	auf	121	Grm.
„ 2.	600	„	„	10	„	„	„	„	„	131	„
„ 3.	600	„	„	20	„	„	„	„	„	150	„
„ 4.	600	„	„	30	„	„	„	„	„	152	„
„ 5.	600	„	„	40	„	„	„	„	„	180	„
„ 6.	600	„	„	50	„	„	„	„	„	188	„
„ 7.	600	„	„	60	„	„	„	„	„	181	„
„ 8.	600	„	„	70	„	„	„	„	„	216	„
„ 9.	600	„	„	80	„	„	„	„	„	231	„

Obgleich diese Angabe über das aufgelöste Quantum Zucker in Bezug auf alle Proben nicht ganz zuverlässig ist, da bei Nr. 3 etwas ungelöster Zucker auf dem Boden lag, so dass die angeführte Zahl (150 Grm.) etwas zu hoch erscheint, und da der Kolben, in dem No. 7 aufbewahrt wurde, von selbst sprang, noch bevor die Lösung gesättigt war, so dass die für diese Probe angegebene Zahl wahrscheinlich zu niedrig ist, so geht doch aus den Versuchen im Ganzen hervor, dass die Auflösungfähigkeit mit dem Säuregehalt steigt.

Von den Flüssigkeiten waren 9, 8, 7, 6 gelb gefärbt, 9 sogar beinahe braun gefärbt, dagegen waren die übrigen (5, 4, 3, 2, 1) farblos oder beinahe ganz farblos. Um Unreinigkeiten und Rohrzucker zu entfernen, welche ungelöst sein konnten, wurden die Lösungen durch mit Alkohol angefeuchtete Filter filtrirt[1]); sie blieben noch einen Tag bei derselben Temperatur stehen, worauf sie[2]) an einen kühlen (unter 12°) Ort zur Krystallisation gestellt wurden. Schon nach Verlauf von 2 Tagen hatte sich in allen Proben, mit Ausnahme von No. 1, eine geringe Menge weissen Niederschlages abgesetzt, welcher abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen wurde und sich als Traubenzucker herausstellte. Nach Verlauf von 5–6 Wochen war eine reiche und schöne Ausscheidung von reinem, weissem Traubenzucker in 5 erfolgt, dagegen etwas spärlicher in 3 und 4 und am wenigsten in 1 und 2, also am meisten in 5, so dass diese Concentration die passendste zu sein schien; denn in 6, 7, 8 und 9 war die Flüssigkeit gelb gefärbt; der Traubenzucker in 9 schien nicht ganz frei von dieser Färbung zu sein. Der Traubenzucker wurde dann abfiltrirt und zuerst mit 90 proc., später mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bis der durchlaufende Alkohol keine saure Reaction mehr zeigte, dann anfangs bei niedrigerer (30—40°) und schliesslich bei höherer Temperatur (100°) getrocknet, um ihn von allem Wasser zu befreien. Der auf diese Weise gewonnene Traubenzucker,

---

[1]) Da das Filtriren durch trockne Filter schwierig vor sich ging, wurden bei einigen Versuchen Asbestfilter angewandt, welche jedoch überflüssig sind, wenn man die Vorsicht berücksichtigt, das Filter mit Alkohol anzufeuchten.

[2]) In gut zugedeckten Gläsern.

welcher nicht aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde, erwies sich als chemisch rein. Bezüglich der Reinigung des Traubenzuckers hatte nämlich eine Reihe von Versuchen bereits dargethan, dass man aus absolutem Alkohol nicht umzukrystallisiren braucht[1]), wenn man die Vorsicht beobachtet hatte, die Lösungen zu filtriren und die anhaftende Salzsäure und Lävulose durch sorgfältiges Auswaschen zu entfernen; die Lävulose setzt den Schmelzpunkt herab, hindert das Trocknen und bewirkt, dass das Präparat beim Behandeln mit concentrirter H_2SO_4 eine braunschwarze Farbe annimmt. Wenn das Auswaschen gründlich vorgenommen wurde, so wird das getrocknete Präparat, welches eine wasserklare Lösung giebt, nicht einmal nach ca. $^1/_4$ stündigem Behandeln mit H_2SO_4 eine gelbe Färbung zeigen, selbst wenn die Mischung auf einem Uhrglase gegen eine weisse Unterlage betrachtet wird. Bei diesem Auswaschen kommt es darauf an, nicht zu viel absoluten Alkohol anzuwenden, und man kann daher nicht ohne Weiteres auf dem Filter auswaschen, bis alle Lävulose und Salzsäure entfernt sind. Es hat sich als zweckdienlich erwiesen, die fein pulverisirte Masse einen Tag lang mit einer verhältnissmässig geringen Menge Alkohol jedes Mal, bevor man sie filtrirt, in Berührung zu lassen.

Mit Rücksicht auf das Vorhergehende habe ich seit 1877 Traubenzucker auf folgende Weise dargestellt: In einer Mischung von 600 Ccm. 80procentigen Alkohols und 30—40 Ccm. rauchender Salzsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur unter wiederholtem Schütteln im Laufe von 3—4 Wochen so viel fein pulverisirter Rohrzucker aufgelöst, wie aufgenommen werden kann. Die Lösung wird durch ein mit Alkohol angefeuchtetes Filter filtrirt, dann nach Verlauf von 1—2 Tagen an einem kühlen Orte stehen gelassen, und die Ausscheidung erfolgt im Wesentlichen nach Verlauf von 4—6 Wochen. Wenn die Krystallmasse nicht mehr zunimmt, wird die Flüssigkeit abgegossen; es wird nun

[1]) Was sich übrigens nach einiger Uebung ohne Schwierigkeit ausführen lässt.

Alkohol von 90% zugesetzt und die Mischung bleibt bis zum folgenden Tag stehen. Die Krystallmasse, welche eine zusammenhängende Schicht auf dem Boden bildet, wird dann mit einem Glasstab zerstossen und auf ein Saugfilter gebracht. Sobald die Flüssigkeit auf diese Weise so viel wie möglich entfernt ist, wird die Masse unter absolutem Alkohol zerrieben und bis zum nächsten Tage stehen gelassen, worauf sie wieder auf ein Saugfilter kommt und dieser Reinigungsprocess wird wiederholt, bis die durchlaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Dann wird der Traubenzucker 24—48 Stunden am besten an einem einigermassen warmen Orte (ca. 30—40°) und dann bei derselben Temperatur einige Tage über $CaCl_2$ getrocknet. Er ist jetzt bereits fast wasserfrei, aber da er gewöhnlich bei einer etwas niedrigeren Temperatur als 146° (143—145°) schmilzt, muss man ihn, um den letzten Rest des Wassers zu entfernen, bei höherer Temperatur trocknen. Der so dargestellte Traubenzucker, welcher eine wasserklare Lösung giebt, ist vollkommen ebenso rein, wie der aus absolutem Alkohol umkrystallisirte; er schmilzt bei 146°, wird nicht bei Behandeln mit concentrirter H_2SO_4 schwarz (enthält also weder Lävulose noch Rohrzucker) und giebt beim Titriren mit Fehling-scher oder Knapp'scher Flüssigkeit ganz dieselben Resultate wie Soxhlet's Präparat, wenn man die Bestimmungen auf die von ihm angegebenen Weisen vornimmt. Der Grund, weshalb er auf dem beschriebenen Wege kein reines Präparat erhalten hat, kann nur der sein, dass er unter anderen Bedingungen operirt hat.

Herr Soxhlet ist überhaupt in seiner übrigens sehr werthvollen Arbeit nicht frei von einer gewissen Einseitigkeit, indem er, wo es ihm nicht gelingt, selbst Thatsachen constatiren zu können, dieselben verwirft. Wenn er z. B. anführt, dass der Titer der Knapp'schen Flüssigkeit mit reinem Traubenzucker wenigstens 25% niedriger sei, als der von Knapp (100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit = 250 Mgrm. Traubenzucker) angegebene, weil er bei seinen Versuchen gefunden hat, dass zur Reduction von 100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit nur 200 Mgrm. Traubenzucker nöthig sind, so

ist das freilich unter gewissen Bedingungen ganz richtig, dagegen nicht unter anderen. Auf Grund dessen habe ich es als nothwendig angesehen, Folgendes zu bemerken[1]): „Da wir erfahren, dass die von uns bei der Titrirung angewandten Regeln nicht genau berücksichtigt werden, wollen wir hierdurch auf dieselben aufmerksam machen; die Methode ist nämlich als eine rein empirische an gewisse Bedingungen geknüpft.

Nach unseren Erfahrungen[2]) ist es nothwendig, die Knapp'sche Flüssigkeit zu verdünnen und die Zuckerlösung successive zuzusetzen.

Wenn sie unverdünnt angewandt wurde, zeigte 1 Ccm. immer weniger als 2,5 Mgrm. Traubenzucker an, höchstens (wenn die zuckerhaltige Flüssigkeit nämlich sehr langsam zugesetzt wurde) 2,3 Mgrm.[3]) Wurde sie dagegen verdünnt, z. B. mit dem vierfachen Volum Wasser[4]), so erhielten wir immer bei der Anwendung von 1—0,1 proc. Zuckerlösungen befriedigende Resultate, aber nur in dem Falle, dass der Zusatz der Zuckerlösungen allmählich geschah. Eine gewisse Routine ist immerhin nöthig, namentlich gilt es, nicht zu viel auf einmal zuzusetzen. Im entgegengesetzten Falle kann man leicht bedeutend abweichende Resultate erhalten, ja es kann sich sogar unter diesen Umständen ereignen, dass 1 Ccm. nur 2 Mgrm. anzeigt.

Mit Hülfe dieser Methode haben wir immer günstige Resultate beim Titriren des Harnes erzielt, wenn wir uns hierbei der von Pillitz angegebenen Probe bedienten; andere Endreactionen können dagegen hier leicht abweichende Resultate ergeben".

Und wenn Soxhlet dabei (a. a. O. S. 308) hinzufügt: „Wer mit reinem Traubenzucker, hergestellt nach dem von mir

---

[1]) Worm Müller und J. Hagen in „Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie" (1880) **23,** 220–221.

[2]) Vergl. Pflüger's Archiv (1878) **16,** 569—571 u. 590.

[3]) Vergl. Soxhlet, a. a. O. S. 304—305.

[4]) Bei 0,1proc. Zuckerlösungen ziehen wir vor, die dreifache und bei noch schwächeren Lösungen bisweilen sogar nur die doppelte Menge Wasser zuzufügen.

angegebenen Verfahren, arbeitet, wird sich leicht davon überzeugen, ... dass man unmöglich nach Knapp und Fehling mit dem bisher als richtig angenommenen Wirkungswerth beider Lösungen übereinstimmende Resultate erhalten kann, wie dies von Lenssen, Pillitz, Worm Müller und Knapp selbst angegeben wird", so verhält sich dies keineswegs so, wenn man das Titriren mit Knapp'scher Flüssigkeit auf die im hiesigen Institute gebräuchliche Weise ausführt. Davon haben sich nicht blos ich, sondern auch die Herren J. Hagen, Krogh, Sandberg und H. J. Vetlesen durch vergleichende Bestimmungen überzeugt, bei denen sie gewöhnlich die Stärke der angewandten Zuckerlösung nicht kannten. Ich will mich darauf beschränken, die Parallelversuche zwischen Knapp-scher und Fehling'scher Flüssigkeit anzuführen, welche von meinem früheren Assistenten, Herrn J. Vetlesen, kurze Zeit nach der Publication der Arbeit Soxhlet's angestellt wurden. Bei diesen Parallelversuchen wurde genau darauf geachtet, dass bei ein und demselben Versuche immer dieselbe Zuckerlösung und dieselbe Bürette angewandt wurden, sowie dass immer von derselben verdünnten — 1 Theil Zuckerlösung auf 9 Theile Wasser — Mischung der zuckerhaltigen Flüssigkeit in die Bürette gegossen wurde. Alle Titrirungen mit Fehling'scher Flüssigkeit und die meisten mit Knapp'scher Flüssigkeit, bei der er sich der Pillitz'-schen Endreaction bediente, wurden zweimal ausgeführt; sowohl die Fehling'sche, wie die Knapp'sche Flüssigkeit, wurde mit 3 (—4) fachen Volumen Wasser verdünnt. Das Resultat war folgendes:

3% wässr. Traubenzuckerlös.;	mit Fehling 3,03%;	mit Knapp 3,01%
2 „ „ „	„ „ 2,03 „	„ „ 2,0 „
1 „ „ „	„ „ 1,01 „	„ „ 1,01 „

Hierauf titrirte er Traubenzuckerlösungen im Harne.

3% urinöse Traubenzuckerlös.;	mit Fehling 3,12%;	mit Knapp 2,94%
2 „ „ „	„ „ 2,16 „	„ „ 2,19 „
1 „ „ „	„ „ 1,13 „	„ „ 1,19 „

Aus diesen Versuchen, bei denen wie gewöhnlich 100 Ccm. Knapp'scher 250 Mgrm. Traubenzucker anzeigten, dürfte

hervorgehen, dass beide Verfahren unter bestimmten Bedingungen übereinstimmende Resultate ergeben können, ohne dass der Traubenzucker verunreinigt zu sein braucht[1]).

Um indess jeden Zweifel über die Reinheit des angewandten Zuckers zu heben, hat mein Assistent Otto mit Hülfe der im Institute durch längere Zeit gewonnenen Erfahrungen eine exacte Vergleichung zwischen Traubenzucker, welcher einerseits nach dem hier angegebenen Verfahren und andererseits nach Soxhlet's[1]) Methode dargestellt war, angestellt, worüber er in der folgenden Abhandlung berichten wird.

Die Darstellung des Traubenzuckers und seine Titrirung mit Knapp'scher Flüssigkeit;

von

Assistent Jac. G. Otto.

(Aus dem physiologischen Institut zu Christiania.)

Herr Dr. F. Soxhlet hat in einer grösseren Arbeit[2]), betitelt: „Das Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen

---

[1]) Gelegentlich ist hier zu bemerken, dass Soxhlet auch über Fehling'sche Flüssigkeit und Löwe's Kupfer-Glycerin-Natronlösung einige Bemerkungen macht, deren Correctheit ich nicht bestätigen kann. So behauptet er (a. a. O. S. 229), dass die Anwendung von längere Zeit hindurch aufbewahrter Seignettesalz-Natronlösung ebenso zu verwerfen ist, wie die von fertiger Fehling'scher Flüssigkeit. Wir haben hier im Institute die Seignettesalzlösung mehrere Jahre lang aufbewahren können, ohne dass die Bestimmungen deshalb abweichende Resultate ergeben haben. Ferner (S. 295) soll das Filtrat beim Titriren von diabetischen Harnen mit Fehling'scher Flüssigkeit nach Soxhlet immer aufgelöstes Cu_2O enthalten, was, wie bekannt, nur der Fall, wenn der Zuckergehalt sehr gering (unter ca. 0,5%) ist. Wenn Soxhlet (S. 229) angiebt, dass sich das nach Löwe's Vorschrift zubereitete Kupferoxydhydrat nicht längere Zeit hindurch aufbewahren lässt, ohne in schwarzes Kupferoxyd überzugehen, so will ich keineswegs leugnen, dass dies unter gewissen Umständen stattfinden kann, aber nach meinen Erfahrungen halten sich derartige Präparate unverändert mehrere Jahre hindurch.

[2]) Dies. Journ. [2] **21**, 227—318.

Kupfer- und Zuckerlösungen", die Darstellung und titrimetrische Bestimmung des Traubenzuckers ausführlich behandelt. Da seine Resultate theilweise den im hiesigen Institut gewonnenen Erfahrungen widersprechen, so habe ich auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Worm Müller dieselben einer erneuerten Prüfung unterzogen, deren Resultat in dieser Abhandlung mitgetheilt werden soll.

I. Die Darstellung des Traubenzuckers.

Das beste Verfahren zur Herstellung des Traubenzuckers ist, wie bekannt, die Invertirung von Rohrzucker mit Salzsäure in alkoholischer Lösung. Dieses Verfahren, das zuerst von Schwarz[1]) angegeben wurde, ist von Neubauer[2]) weiter ausgebildet worden. Um die Methode genau zu studiren und um die für dieselbe günstigsten Bedingungen zu ermitteln, stellte ich folgende Versuche an, welche sich indess nur durch den Gehalt von Salzsäure unterscheiden: In einer Mischung von 600 Ccm. 80 proc. Alkohols und 20 resp. 30 und 40 Ccm. rauchender Salzsäure wurde nach und nach pulverisirter Rohrzucker unter häufigem Schütteln so lange aufgelöst, bis die Flüssigkeiten eine gelbe Farbennuance anzunehmen anfingen. Während des Versuches wurden die Proben constant auf + 25° gehalten.

Probe No. 1: 600 Ccm. 80 proc. Alkohols + 20 Ccm. HCl nahmen 230 Grm. Rohrzucker auf; die Lösung kaum bemerkbar gelb.

" No. 2: 600 Ccm. 80 proc. Alkohols + 30 Ccm. HCl nahmen 244,5 Grm. Rohrzucker auf; schwachgelbe Flüssigkeit.

" No. 3: 600 Ccm. 80 proc. Alkohols + 40 Ccm. HCl nahmen 246 Grm. Rohrzucker auf; deutlich gelbe Färbung.

Die Versuche wurden am 26. October 1880 begonnen

---

1) Dingler's polytechn. Journ. 205, 427.

2) Zeitschr. anal. Chem. 15, 192.

und am 9. November unterbrochen, weil es wegen des beginnenden Gelbwerdens als zweckmässig erschien, mit dem Zusetzen aufzuhören, da es mir vorläufig nur darauf ankam, die Bedingungen festzustellen, unter denen das reinste Product entstand. Dies ist daher der Grund, warum diese Versuche eine verhältnissmässig geringe Ausbeute ergaben.

Die auf diese Art und Weise erhaltenen Lösungen wurden dann durch mit Alkohol angefeuchtete Filter in trockene reine Glaskolben filtrirt, am 11. November an einen kalten Ort zur Krystallisation gestellt und später jeden Tag beobachtet. Am 17. November fingen die ersten Traubenzuckerkrystalle an, sich in No. 1 zu zeigen, am 19. in No. 2 und am 27. in No. 3. Die Ausscheidung nahm rasch zu in No. 1, etwas langsamer in No. 2 und war in No. 3 sehr gering. Da die Krystallmasse in keiner der Proben mehr zunahm, wurden dieselben am 10. Januar 1881 herausgenommen und auf folgende Weise behandelt:

Die Flüssigkeit wurde so vollständig wie möglich abgegossen und dem weissen Absatze 90proc. Alkohol zugesetzt. Am folgenden Tag wurde die Schicht auf dem Boden des Kolbens zerstossen und auf ein Saugfilter gebracht; sobald die Flüssigkeit auf diese Weise entfernt war, wurde die Masse unter absolutem Alkohol zerrieben und bis zum nächsten Tage stehen gelassen, um dann wieder auf ein Saugfilter zu kommen u. s. w., und dieser Reinigungsprocess wurde wiederholt, bis der durchlaufende Alkohol keine saure Reaction mehr zeigte und eine Probe des Zuckers in concentrirter wässeriger Lösung mit HNO_3 und $AgNO_3$ keinen Niederschlag gab. Der Traubenzucker wurde dann zuerst im Vacuum, und später ca. 24 Stunden über concentrirter H_2SO_4 oder $CaCl_2$ bei 40° getrocknet.

Auf diese Weise behandelt, belief sich die Menge des gewonnenen Traubenzuckers und des zum vollständigen Auswaschen verbrauchten Alkohols auf:

Bei	Probe	No.	1	30 Grm.	Traubenz.	— 260	Ccm.	Alkohol
„	„	„	2	19 „	„	— 320	„	„
„	„	„	3	11 „	„	— 330	„	„

Sowohl bezüglich der Menge des Productes wie der Ersparniss an Alkohol erwies sich also No. 1 als am zweckmässigsten.

Dies scheint vielleicht mit den früher im hiesigen Institute gewonnenen Erfahrungen in einigem Widerspruch zu stehen, insofern 30—40 Ccm. HCl zu 600 Ccm. Alkohol gewöhnlich eine grössere Ausbeute gegeben haben; aber dieser Unterschied dürfte wahrscheinlich davon herrühren, dass die Temperatur bei meinen Versuchen 5—10° höher war, als bei den früheren.

Es erübrigte jetzt nur noch, die Reinheit des auf diese Weise gewonnenen Zuckers zu untersuchen, um sich mit Bestimmtheit für No. 1 aussprechen zu können.

Sämmtliche Proben waren vollständig schneeweiss, mit 20 proc. Wasser geschmolzen, selbst in dickeren Schichten ganz farblos, und Nichts konnte mich auf den Gedanken bringen, dass überhaupt ein Unterschied in der Reinheit zwischen ihnen existirte. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigten sie sich auch vollkommen gleich, indem alle bei einer Temperatur von 143—145° schmolzen, was indess zeigte, dass sie nicht ganz wasserfrei waren; ich nahm deshalb eine Bestimmung des Wassers vor, welche ergab:

Für No. 1	1,12 % H_2O
„ „ 2	1,27 „ „
„ „ 3	1,21 „ „

Nachdem sie im Wasserbad von 100° getrocknet worden waren, zeigten alle drei Proben den Schmelzpunkt: 146°, waren also wasserfrei.

Bei diesem Trocknen will ich übrigens etwas verweilen, weil dabei einige Vorsicht beobachtet werden muss. Wenn man nämlich den bei 40° getrockneten Zucker sogleich in ein Wasserbad von 100° setzen würde, so würde es sich häufig (durchaus nicht immer) ereignen, dass ein Theil des Zuckers vermöge seines Gehaltes an Wasser schmelzen und dadurch zum weiteren Gebrauch ungeeignet würde. Man hat deshalb die Temperatur successive langsam von ca. 40° auf 100° zu erhöhen, weshalb die Operation verhältnissmässig lange Zeit beansprucht, wenn es sich um etwas

grössere Mengen handelt; aber Vorsicht ist, wie bemerkt, nothwendig. Ich pflege den Zucker aus der Luftpumpe in ein Luftbad von 25—30° zu bringen und dann die Temperatur allmählich zu erhöhen.

Bei meinen späteren Versuchen über die Schwarz'sche Methode blieb ich also bei dem Verfahren No. 1 stehen; durch vollständiges Sättigen von 600 Ccm. 80proc. Alkohols und 20 Ccm. rauchender Salzsäure mit Rohrzucker[1]) bei + 25° im Laufe von 3—4 Wochen erhielt ich auch später eine Ausbeute von beinahe 50 % der angewandten Rohrzuckermenge. Nachdem ich auf diese Weise eine grössere Menge Traubenzucker gewonnen hatte, welcher mit Alkohol, wie früher erwähnt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet wurde, schritt ich zur Untersuchung der Reinheit. Nach den vorläufigen Resultaten zu schliessen, musste ich annehmen, dass der auf diese Weise gewonnene Traubenzucker vollständig rein und wasserfrei war, und dass ein Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol (Schwarz) oder aus Methylalkohol (Soxhlet) nicht nothwendig sei.

Um jedoch damit vollkommen in's Reine zu kommen, war es nothwendig, den auf diese Weise gewonnenen Traubenzucker, welchen ich Probe No. 1 nennen will, mit aus absolutem Alkohol oder Methylalkohol umkrystallisirtem Zucker zu vergleichen. Eine Einwendung gegen das oben angewandte Verfahren kann unter allen Umständen erhoben werden, nämlich dass es viel zu lange dauert, da eine derartige Darstellung des Zuckers wenigstens 6 Wochen beansprucht und deshalb nicht angewandt werden kann, wo es darauf ankommt, sich reinen, wasserfreien Traubenzucker in kürzerer Zeit zu verschaffen.

Diese Schwierigkeit hat Soxhlet bei dem von ihm angegebenen Verfahren vermieden[2]). Die Invertirung geht hier im Laufe von einigen Stunden vor sich und die vollständige Ausscheidung innerhalb eines oder zweier Tage; aber das gewonnene Product ist — wie Soxhlet selbst be-

---

[1]) In der Regel wurden ca. 300 Grm. Rohrzucker aufgenommen.
[2]) A. a. O. S. 244—245.



merkt — nicht rein und muss umkrystallisirt werden. Man hat hier die Wahl zwischen dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol und aus absolutem Alkohol. Beide geben, wie ich im Folgenden zeigen werde, gleiche Resultate, sowohl was Reinheit, als Ausbeute und Schnelligkeit betrifft.

Herr Soxhlet giebt an, dass er nicht ohne vorhergehende Syrupbildung und bedeutenden Materialverlust Traubenzucker aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren vermochte; dies kann jedoch nur darauf beruhen, dass er unter ungünstigen Versuchsbedingungen gearbeitet hat, denn, wie ich gleich zeigen werde, geht das Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol ebenso bequem vor sich und giebt ebenso gute Ausbeute wie aus Methylalkohol. Es gelingt am besten auf folgende Weise:

Der nach Soxhlet's Verfahren oder auf anderem Wege dargestellte Traubenzucker wird 5—10 Minuten am Rückflusskühler mit etwas weniger absolutem Alkohol, als zu seiner vollständigen Auflösung nothwendig ist, gekocht. Hierauf wird die Flüssigkeit durch einen Kochtrichter bei 100° in einen Kolben filtrirt, der mit einem Kork verschlossen und sofort unter einen Strom von kaltem Wasser gesetzt wird. Schon nach einigen Minuten fängt dann in den meisten Fällen der Traubenzucker an, sich ohne vorhergehende Syrupbildung auszuscheiden. Nach dem Abkühlen wird der Kolben an einen kalten Ort gebracht, wo die vollständige Krystallisation innerhalb ca. 24 Stunden vor sich geht. Der ausgeschiedene Zucker wird mittelst eines Glasstabes entfernt, auf einem Saugtrichter mit etwas absolutem Alkohol ausgewaschen und dann zuerst über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum und hierauf kurze Zeit hindurch im Luftbad bei einer Temperatur, welche successive von 50—100° erhöht wird, getrocknet. Auf diese Weise erhält man eine sehr gute Ausbeute, 50% und darüber, von der angewandten Menge Traubenzucker und erspart bedeutend an Zeit, da das Umkrystallisiren, Auswaschen und Trocknen nicht über zwei Tage beansprucht, so dass das ganze Verfahren der Darstellung von Traubenzucker nach Soxhlet's

Methode in ungefähr drei Tagen ausgeführt werden kann. Diesen Zucker will ich No. 2 nennen.

Der Vergleichung halber krystallisirte ich nun auch etwas Traubenzucker aus Methylalkohol um.

Ueberschüssiger Zucker wurde 5—10 Minuten mit Methylalkohol gekocht, auf die von Soxhlet[1]) angegebene Weise behandelt (spec. Gewicht 0,810 bei 20°), sodann bei Kochtemperatur in einen Kolben filtrirt, welcher sogleich unter einen Strom von kaltem Wasser gesetzt wurde. Wie von Soxhlet angegeben, fängt die Ausscheidung von Traubenzucker sogleich an und geht fast vollständig im Laufe von 24 Stunden vor sich. Der ausgeschiedene Zucker besitzt eine voluminösere Beschaffenheit, als der aus absolutem Alkohol umkrystallisirte und lässt sich leichter als dieser aus dem Krystallisationskolben entfernen. Der aus Methylalkohol umkrystallisirte Zucker wird im Folgenden als Probe No. 3 bezeichnet.

Die auf diese Weise dargestellten Präparate No. 1, 2 und 3 unterwarf ich nun einer vergleichenden Untersuchung auf die Reinheit.

Sämmtliche Proben waren vollständig schneeweiss, erwiesen sich, mit 10% Wasser geschmolzen, selbst in dickeren Schichten vollkommen farblos, blieben sogar nach $^1/_4$stündiger Behandlung mit concentrirter H_2SO_4 unverändert und hatten einen Schmelzpunkt von genau 146°.

Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_{12}O_6$.	Gefunden.			
		Probe No. 1.		No. 2.	No. 3.
C =	40,00 %	39,96	39,88	39,90	39,83
H =	6,67 „	6,78	6,79	6,79	6,80
O =	53,33 „	53,26	53,33	53,31	53,37
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Hierauf nahm ich eine Bestimmung der specifischen Drehung vor. Diese wurde mittelst eines Hoffmann'schen Polarimeters mit Natriumlicht in einer Lösung von ungefähr

[1]) A. a. O. S. 246—247.

18,5°/₀ Gehalt ausgeführt. Das angewandte Rohr war 200 Mm. und die Richtigkeit des Maasses war von mir selbst controllirt worden.

Die näheren Daten sind:

	Probe No. 1.	No. 2.	No. 3.
l =	200 Mm.	200 Mm.	200 Mm.
p =	7,1705 Grm.	7,2262 Grm.	7,1858 Grm.
$p + q$ =	38,7080 „	38,8136 „	38,7384 „
d bei 17,5° =	1,0743 „	1,0767 „	1,0758 „
P =	18,5246 °/₀	18,6178 °/₀	18,5504 °/₀
D =	20,98° [1])	21,14° [1])	21,05° [1])

woraus nach der Formel:

$$(\alpha) D = \frac{D(p+q) \cdot 1{,}00125}{p \cdot d \cdot l}$$

gefunden wird:

für No. 1: $(\alpha) D = 52{,}84$
„ „ 2: $(\alpha) D = 52{,}81$
„ „ 3: $(\alpha) D = 52{,}87$

Soxhlet fand für den aus Methylalkohol umkrystallisirten Traubenzucker $(\alpha) D = 52{,}85$, eine Zahl, welche also in besonders gutem Einklang mit den von mir gefundenen Werthen steht.

Nach dem oben Mitgetheilten kann kein Zweifel darüber obwalten, dass alle 3 Präparate chemisch reiner, wasserfreier Traubenzucker waren, und es erübrigt nur noch die Beantwortung der Frage: Welche dieser drei Modificationen ist die zweckmässigste zur Herstellung von Traubenzucker?

Wie oben gezeigt, ist das erste Verfahren sehr langwierig, aber was die Ausbeute anbelangt, das beste, da die Quantitäten Zucker, welche beim Auswaschen verloren gehen, sehr gering sind. Dasselbe ist deshalb dort anzuempfehlen, wo es nicht gerade darauf ankommt, sich sehr rasch reinen Zucker zu verschaffen. Die Arbeit, welche diese Darstellungsweise erfordert, ist sehr unbedeutend, so dass man die ganze Zeit mit etwas Anderem beschäftigt sein kann und sich nur gelegentlich damit zu befassen braucht.

Dagegen verdient Soxhlet's Methode, verbunden mit einer Umkrystallisirung aus absolutem Alkohol oder Methylalkohol

---

[1]) Durchschnittszahl von 20 Ablesungen.

unbedingt den Vorzug, was Schnelligkeit betrifft. Ob das Umkrystallisiren mit der einen oder anderen dieser Flüssigkeiten vorgenommen wird, ist einerlei. Absoluter Alkohol ist insofern vorzuziehen, als er in dem im Handel vorkommenden Zustande benutzt werden kann, während der Methylalkohol umdestillirt werden muss. Der letztere bietet dagegen wieder den Vortheil, dass sich der ausgeschiedene Zucker leichter vom Krystallisationsgefäss entfernen lässt, so dass die Vortheile und Mängel beider Verfahren ungefähr einander aufwiegen, und es ist daraus der Schluss zu ziehen, dass sie beide gleich gut sind.

Nach dem vorher Gesagten, kann es nur auf weniger günstigen Versuchsbedingungen beruhen, wenn Soxhlet beim Umkrystallisiren von Traubenzucker aus absolutem Alkohol einen so schlechten Ertrag gehabt hat; denn ich kann dafür einstehen, dass Jeder, der nach den oben angegebenen Regeln arbeitet, ebenso leicht aus absolutem Alkohol wie aus Methylalkohol Traubenzucker umkrystallisirt erhalten wird, was auch durch die Erfahrungen bekräftigt wird, welche Schwarz, Neubauer und Worm Müller gesammelt haben.

II. Die Titrirung des Traubenzuckers mit Knapp'scher Flüssigkeit.

Nach Knapp sollen 100 Ccm. alkalischer Cyanquecksilberlösung (10 Grm. Hg Cy_2 auf 1 Liter) 0,250 Grm. Traubenzucker entsprechen. Diese Angabe wurde durch die im hiesigen Institut längere Zeit hindurch mit dieser Flüssigkeit ausgeführten Titrirungsversuche bestätigt, aber wohl gemerkt nur unter besonderen Bedingungen, welche genau befolgt werden müssen. Die in dieser Beziehung nothwendigen Cautelen sind von Worm Müller und Hagen in Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie [16] 1878, S. 569—571 und [23] 1880, S. 220 beschrieben. Die Genannten führen gleichfalls an, dass das von ihnen angegebene Verfahren mit dem Fehling'schen vollkommen gleichgestellt ist, ja, was den Harn betrifft, diesem gegenüber sogar bedeutende Vortheile besitzt.

Soxhlet ist zu einem anderen Resultat gekommen, da er angiebt, dass der Titer der Knapp'schen Flüssigkeit 25% niedriger ist, als oben angegeben, indem er (l. c. S. 306) sagt: „Aus allen Versuchen geht das eine sehr bemerkenswerthe Resultat hervor, dass der von Knapp angegebene Wirkungswerth seiner Lösung ganz und gar unrichtig ist. Nach Knapp sollen 400 Mgrm. Cyanquecksilber durch 100 Mgrm. wasserfreien Traubenzucker oder 100 Ccm. der nach seiner Vorschrift bereiteten Lösung durch 250 Mgrm. Traubenzucker reducirt werden. Diese Zahl wurde in keinem Versuche erreicht". und weiter S. 307: „Titrirt man die Knapp'sche Lösung mit einer Auflösung von reinem Traubenzucker unter Anwendung der von Knapp benutzten Quecksilberprüfungsmethode und nach den allgemeinen Regeln der Maassanalyse, so findet man, dass zur Reduction von 100 Ccm. Knapp'scher Lösung nicht mehr als 193, höchstens 200 Mgrm. Traubenzucker nothwendig sind, während Knapp 250 Mgrm. verbrauchte." Worm Müller und J. Hagen heben als die wichtigsten Bedingungen dafür, dass Knapp'sche Flüssigkeit nach dem Reductionsverhältniss 100 Ccm. Knapp = 250 Grm. Traubenzucker brauchbare Resultate liefern soll, hervor, dass die Titrirflüssigkeit verdünnt und die Zuckerlösung nach und nach zugesetzt werden muss, indem sonst 100 Ccm. Knapp immer weniger als 250 Grm. Traubenzucker anzeigen. Als Endreaction wandten sie die von Pillitz angegebene an, welche in der Einwirkung von Salzsäure und Schwefelwasserstoff auf mit der Flüssigkeit befeuchtetes Filtrirpapier besteht. Dieselbe hört allerdings ein wenig früher auf als die mit Essigsäure und Schwefelwasserstoff im Filtrat vorgenommene, aber die Verfasser erhielten, wie gesagt, gute Resultate mit der erstgenannten und benutzten daher dieselbe, da sie unbedingt viel bequemer, als die Reaction im Filtrate ist.

Bevor ich weiter gehe, will ich in Kürze die Resultate besprechen, zu denen Worm Müller und Vetlesen bei Wiederholung der Soxhlet'schen Versuche gelangt sind. Die Empfindlichkeit der Endreaction fanden sie mit Soxhlet

ganz übereinstimmend; wenn sie unverdünnte Knapp'sche Flüssigkeit anwandten und die Traubenzuckerlösung auf ein Mal zusetzten, so constatirten sie, dass 100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit mittelst Pillitz'scher Reaction nur 0,193 bis 0,198 Grm. Traubenzucker anzeigten, wie von Soxhlet[1]) angegeben. Wurde dagegen die Traubenzuckerlösung nach und nach zugesetzt, so zeigten 100 Ccm. ca. 0,215 Grm. Traubenzucker an. Vergl. folgende Versuche:

100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit ohne Zusatz von Wasser gekocht und mit 19,4 Ccm. Zuckerlösung (1%) auf ein Mal versetzt. Reaction nach Pillitz. Wurden 19,6—19,8 Ccm. zugesetzt, so erhielt man entweder eine zweifelhafte oder keine Reaction und bei 20 Ccm. gar keine. Die Endreaction hörte dagegen später im Filtrat auf, denn dieses gab bei 20,4 Ccm. sowohl mit HCl resp. Essigsäure und H_2S, wie mit $(NH_4)_2S$ Spur von Reaction. Dieselbe hörte erst bei 20,5 Ccm. Zuckerlösung auf.

100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit gekocht und successive mit 20 Ccm. Zuckerlösung (1%) versetzt gaben starke Reaction nach Pillitz; dann wurde noch 1 Ccm. Zuckerlösung zugesetzt; noch immer deutliche Reaction, welche erst nach Zusetzen von noch 1 Ccm. Zuckerlösung, also nach Anwendung von 22 Ccm. Zuckerlösung, aufhörte. Dagegen war sie im Filtrat bei Anwendung von 22,5 Ccm. noch deutlich und hörte erst bei 23 Ccm. auf.

Wurde dagegen die Knapp'sche Flüssigkeit mit ca. 4 Volumen Wasser verdünnt, so erhielt man ein ganz anderes Resultat, wenn die Zuckerlösung nach und nach zugesetzt wurde, während es nicht wesentlich verschieden war, wenn sie auf einmal zugesetzt wurde; vergl. folgende Versuche:

100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit + 400 Ccm. Wasser wurden gekocht und auf ein Mal mit 19,7 Ccm. Zuckerlösung (1%) versetzt. Man erhielt eine schwache Andeutung von einer Reaction nach Pillitz, welche bei 19,9 Ccm. ganz aufhörte. Die Reaction im Filtrat hielt sich vielleicht etwas länger, war aber auch hier bei Anwendung von mehr als 20,5 Ccm. Zuckerlösung verschwunden.

100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit + 400 Ccm. Wasser wurden gekocht und einer 1proc Zuckerlösung successive Cubikcentimeter nach Cubikcentimeter zugesetzt. Nach 20 Ccm. starke Reaction, nach 22 Ccm. ebenfalls deutliche. Bei 24 Ccm. etwas schwächer, bei 24,5 Ccm. ein

---

[1]) Soxhlet, a. a. O. S. 304—305.

bemerkbarer gelber Teint in dem Rande des Fleckes, bei 25 Ccm. keine Reaction. Hier war also die Grenze.

Die Versuche wurden mit schwächeren Zuckerlösungen (0,1%—0,2%) wiederholt, und es zeigte sich dann constant, dass 100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit, wenn die Zuckerlösung nach und nach zugesetzt wurde, ca. 0,250 Grm. Traubenzucker anzeigten. Bei noch schwächeren Lösungen war es jedoch zweckmässiger, die Knapp'sche Flüssigkeit mit der (2-) 3fachen Wassermenge zu verdünnen, da 100 Ccm. sonst leicht etwas mehr als 0,250 Grm. Traubenzucker anzuzeigen vermochten.

Da diese Experimente leicht zu wiederholen sind, so will ich nicht noch weiter in die Details eingehen, sondern mich nur darauf beschränken, meine eigenen Versuche zu beschreiben, welche sich insofern von den vorhergehenden unterscheiden, als ich die Pillitz'sche Reaction nur interimistisch benutzte und es als practisch ansah, die schliessliche Endreaction im Filtrat mittelst Essigsäure und H_2S anzustellen, da ich die Endreaction nach Pillitz nicht mit derselben Schärfe wie die anderen beurtheilen konnte.

Wie unten gezeigt werden soll, habe ich bestätigen können, dass 100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit 0,250 Grm. Traubenzucker anzeigen, wenn die Titrirung unter entsprechenden Bedingungen ausgeführt wird. Es geht aus meinen Versuchen hervor, dass man genaue Zuckerbestimmungen mit Knapp'scher Flüssigkeit erhalten kann, wenn man dieselbe mit dem 2 — 3fachen Volumen Wasser bei niedrigeren und dem 3 — 4fachen Volumen bei stärkeren Concentrationen der Zuckerlösung verdünnt und das Zusetzen derselben successive geschieht. Im Uebrigen habe ich folgendes Verfahren benutzt.

Eine dem ungefähren Zuckergehalt der Zuckerlösung entsprechende Menge Knapp'scher Flüssigkeit wird mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und in einer Kochflasche bis zum schwachen Kochen erhitzt; dann wurde die Traubenzuckerlösung (1% $C_6H_{12}O_6$ oder weniger) aus einer Bürette in Mengen von ca. 2 Ccm. zugesetzt, indem zwischen dem jedesmaligen Zusetzen $^1/_2$—1 Minute gekocht wird. So-

bald sich das ausgeschiedene Quecksilber gut abgesetzt hat, und die darüberstehende Flüssigkeit klar ist, wird die Reaction nach Pillitz untersucht. Die Zuckerlösung wird dann in geringeren Mengen (1—0,5—0,2 Ccm.) hineingeträufelt und zwischen dem jedesmaligen Zusetzen wird nach $^1/_2$—1 Minute langem Kochen die Reaction geprüft. Sobald dieselbe auf dem Filtrirpapier zweifelhaft wird, so reagirt man im Filtrat auf aufgelöstes Quecksilber mittelst Essigsäure und Schwefelwasserstoff, bis es sich frei davon zeigt. Die dem angewandten Volumen Knapp'scher Flüssigkeit — nach dem Reductionsverhältniss 100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit = 0,250 Grm. Traubenzucker — entsprechende Zuckermenge giebt dann das in der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Zuckerlösung enthaltene Quantum Zucker, woraus der Procentgehalt leicht berechnet werden kann. Der bei sämmtlichen Versuchen angewandte Traubenzucker war nach einer der Methoden, welche in dem vorhergehenden Abschnitt beschrieben wurden, dargestellt und demnach vollständig rein. Die untenstehende Versuchsreihe mit 1—0,05 proc. Traubenzucker zeigt die erhaltenen Resultate.

Versuche mit 1proc. Traubenzuckerlösung.

100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit + 300 Ccm. Wasser wurden gekocht und aus einer Bürette nach ca. $^1/_2$ Minute langem Kochen zwischen dem jedesmaligen Zusetzen mit: 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2 Ccm. Zuckerlösung versetzt; starke Reaction nach Pillitz; mit 1, 1, 1 Ccm. schwache Reaction, 0,5, 0,5, 0,5 Ccm. keine Reaction nach Pillitz, aber schwache im Filtrat mit Essigsäure und H_2S; mit 0,2, 0,2 Ccm. versetzt sehr schwach im Filtrat, durch Zusetzen von noch 0,2 Ccm. keine Reaction. Im Ganzen wurden also 25,1 Ccm. Zuckerlösung verbraucht; die gefundene Menge war also 0,992 % statt 1 % Zucker.

Derselbe Versuch mit 4 Vol. Wasser auf 1 Vol. Knapp'scher Flüssigkeit wiederholt gab dieselben Resultate.

Bei Traubenzuckerlösungen von 1 % erwies sich also die Methode als vollkommen anwendbar; denn der kleine Unterschied zwischen 0,992 und 1 % kann als ein Versuchsfehler bezeichnet werden, welcher innerhalb der Grenzen des Unvermeidlichen liegt, und man darf auch nicht unberücksichtigt lassen, dass die Reaction bei 25,1 Ccm. beendet war,

so dass das Resultat eigentlich dem wirklichen Gehalte näher liegt.

Versuche mit 0,5proc. Traubenzuckerlösung.

50 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit + 150 Ccm. Wasser wurden gekocht und nach ca. 1/2 Minute langem Kochen zwischen dem jedesmaligen Zusetzen mit: 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2 Ccm. Zuckerlösung versetzt; starke Reaction nach Pillitz, welche erst nach weiterem Zusetzen von 1, 1, 0,5 Ccm. verschwand. Reaction im Filtrate, aber schwach; mit 0,5 Ccm. versetzt zweifelhafte Reaction im Filtrate; nach fernerem Zusetzen von 0,1 Ccm. Zuckerlösung absolut keine. Im Ganzen wurden also 25,1 Ccm. Zuckerlösung verbraucht. Man findet somit, dass die Lösung 0,498 statt 0,5 % Zucker enthält.

Eine Wiederholung des Versuches mit 50 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit + 200 Ccm. Wasser gab dieselben Resultate.

Auch hier wurden also genaue Resultate nach dem Reductionsverhältnisse 100 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit = 0,250 Grm. Traubenzucker erhalten.

Versuche mit 0,25proc. Traubenzuckerlösung.

25 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit + 75 Ccm. Wasser wurden gekocht und nach ca. 1/2 Minute langem Kochen zwischen dem jedesmaligen Zusetzen mit: 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2 Ccm. einer 0,25proc. Zuckerlösung versetzt. Starke Reaction nach Pillitz; ferner 1, 1, 1, 1 Ccm. zugesetzt: schwache Reaction nach Pillitz; weitere 0,5, 0,3, 0,2 Ccm. zweifelhafte Reaction im Filtrate und nach fernerem Zusetzen von 0,1 Ccm. absolut keine. Im Ganzen wurden 25,1 Ccm. Zuckerlösung zum vollständigen Ausfällen des in 25 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit enthaltenen Quecksilbers verbraucht. Dann findet man, dass die Zuckerlösung 0,249 statt 0,25 % Traubenzucker enthält.

Bei derselben Concentration der Zuckerlösung geben indessen Verdünnungen der Titrirflüssigkeit mit 4 Vol. Wasser weniger genaue Resultate, da in einem Versuche mit diesem Verdünnungsgrade 26,5 Ccm. Zuckerlösung statt 25 Ccm. verbraucht wurden.

Versuche mit 0,1proc. Zuckerlösung.

10 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit + 30 Ccm. Wasser wurden gekocht und nach ca. 1/2 Minute langen Zwischenräumen mit 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 1, 1, 1, 1 Ccm. Zuckerlösung versetzt. Schwache Reaction nach Pillitz; 0,5 Ccm. zugesetzt gaben keine auf dem Papier, eine schwache im Filtrat und nach fernerem Zusetzen von 0,5 Ccm. keine Reaction. Im Ganzen wurden also 25 Ccm. verbraucht und die Traubenzuckerlösung wird als eine 0,1proc. befunden.

Ein Verdünnungsverhältniss von 2 Vol. Wasser auf 1 Vol. Knapp'scher Flüssigkeit gab dasselbe Resultat.

Versuche mit 0,05proc. Zuckerlösung.

5 Ccm. Knapp'scher Flüssigkeit + 15 Ccm. Wasser wurden gekocht und in Zwischenräumen von 1/2 Minute mit 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2 Ccm. einer 0,05proc. Zuckerlösung versetzt. Gute Reaction nach Pillitz; ferner zugesetzt 1, 1, 0,5 Ccm.: sehr schwach nach Pillitz; bei weiterem Zusetzen von 0,5, 0,2 Ccm. schwache Reaction im Filtrate und bei noch 0,1 Ccm. keine Reaction. Verbraucht wurden 25,3 Ccm. Zuckerlösung. NB. Man findet, dass dieselbe 0,049 % statt 0,05 % Traubenzucker enthält.

Bei einem Versuche mit 2 Vol. Wasser auf 1 Vol. Knapp'scher Flüssigkeit wurden 25 Ccm. Zuckerlösung verbraucht. Man erhielt also ein ganz genaues Resultat, so dass bei einem so niedrigen Procentgehalt der Zuckerlösung ein Verdünnungsverhältniss von 2 Vol. Wasser auf 1 Vol. Knapp'scher Flüssigkeit vorzuziehen wäre.

Aus dieser Versuchsreihe geht als günstigster Verdünnungsgrad der zum Titriren verwendeten Knapp'schen Flüssigkeit 3 Volume Wasser auf 1 Volum Knapp'scher Flüssigkeit hervor. Bei höheren Concentrationen der Zuckerlösung (1—0,5 %) kann man das Verhältniss 4 Volume Wasser auf 1 Volum Knapp'scher Flüssigkeit anwenden, weil in diesem Falle die durch den Zusatz der Zuckerlösung bewirkte weitere Verdünnung gering ist, während das Gegentheil bei niedrigeren Concentrationen stattfindet, da die Titrirflüssigkeit während der Analyse so verdünnt wird, dass sie einen ursprünglichen Verdünnungsgrad von 4 Volumen Wasser auf 1 Volum Knapp'scher Flüssigkeit nicht verträgt. Dies gilt besonders von Zuckerlösungen von 0,1 % und darunter, wo sogar das Verhältniss von 2 Volumen Wasser auf 1 Volum Knapp'scher Flüssigkeit als das günstigste angesehen werden muss.

Wie die Versuche zeigen, erhält man bei zweckmässiger und gleichmässiger Ausführung der Titrirungen und Beobachtung der oben erwähnten Cautelen stets gute Resultate mit Knapp'scher Flüssigkeit, welche unter diesen Umständen das angegebene Reductionsverhältniss zeigt, und wenn Soxhlet behauptet, dass dies nie der Fall sei, so beruht dies nur darauf, dass er unter anderen Bedingungen operirt hat; denn die Methode ist rein empirisch und als solche an gewisse Bedingungen geknüpft, denen absolut Genüge geschehen muss, wenn man brauchbare Resultate zu erhalten hoffen will.

Zum Schluss will ich noch hervorheben, dass meine Resultate nicht absolut identisch mit denen sein können, welche Worm Müller, H. J. Vetlesen und Hagen erhalten haben, da sich dieselben ausschliesslich der Pillitz'schen Reaction bedient haben, während ich schliesslich, um mich zu überzeugen, dass keine Spur von aufgelöstem Quecksilber vorhanden war, in dem Filtrat auf dasselbe mit Essigsäure und Schwefelwasserstoff reagirte, in welchem Falle die Endreaction etwas länger anhält; aber der Unterschied ist so gering, dass man durch eine kleine Modification des Verdünnungsgrades oder der Zusetzungsweise leicht zu übereinstimmenden Resultaten gelangen kann. Man sollte übrigens nach Soxhlet annehmen, dass es nie gelingt, das Filtrat frei von Quecksilber zu erhalten, denn er sagt (l. c. S. 312): „Bei Anwendung Knapp'scher Lösung gelang mir eine gewichtsanalytische Bestimmung des ausgeschiedenen Quecksilbers nicht, weil dasselbe immer durch's Filter ging.“ Aber Soxhlet wendet, wohl bemerkt, Asbestfilter an. Was gewöhnliche Papierfilter anbelangt, so habe ich das keineswegs bestätigen können, da es schliesslich immer gelang, das Filtrat frei von Quecksilber zu erhalten, wenn die Flüssigkeit vor dem Filtriren nicht zu lange stehen gelassen wurde, weil dann, wie Worm Müller und Hagen nachgewiesen haben, das ausgeschiedene Quecksilber nach und nach aufgelöst wird.

Nach dem oben Mitgetheilten ist es mir demnach gegelungen, bei Anwendung von Lenssens Endreaction (Essigsäure und H_2S im Filtrat) gute Resultate zu erhalten, aber ich habe mich auch persönlich davon überzeugt, dass Andere ebenso genaue Resultate durch z. B. die Pillitz'sche Endreaction erhalten können, wiewohl dieselbe für mich weniger günstig ausfiel.

Auch die anderen vorgeschlagenen Proben auf die letzte Spur aufgelösten Quecksilbers habe ich versucht, jedoch ohne Erfolg, so dass ich, wie erwähnt, bei Essigsäure und Schwefelwasserstoff in einer abfiltrirten Probe stehen geblieben bin.

Schliesslich will ich bemerken, dass ich, um die Zuverlässigkeit des Verfahrens ganz sicher constatiren zu können, mehrere von Anderen zubereitete Traubenzuckerlösungen,

deren Procentualgehalt mir unbekannt war, titrirt habe, und immer mit günstigem Resultate, da die Fehler nie die in den obenstehenden Versuchsreihen erhaltenen überstiegen, wenn darauf geachtet wurde, die Zuckerlösung so stark zu verdünnen, dass sie nicht stärker als ca. 1 proc. wurde.

Anleitung zur Bestimmung der Isomerie der Alkohole und Säuren mit Hülfe ihrer Aetherificirungsdaten;

von

N. Menschutkin.

Zur Bestimmung der Isomerie organischer Verbindungen werden folgende Methoden angewendet: die Methode der Synthese, die Methode der Analyse und die Methode, welche man die ähnlicher Verwandlungen nennen kann.

Bei Anwendung der synthetischen Methode wird die zu untersuchende Verbindung aus einfacheren gebildet, wohingegen man bei der analytischen Methode die complicirtere Verbindung in einfachere auflöst. An den organischen Verbindungen waren diese Methoden von Dumas zuerst angewandt zum Studium der Isomerie (Metamerie) zusammengesetzter Aether und Amide. Die Anwendung dieser Methoden ist nur in den Fällen möglich, wo die Constitution der einfacheren Verbindungen, welche man zur Synthese benutzt, oder welche aus der complicirteren Verbindung entstehen, bekannt ist. Obgleich diese Methoden einer allgemeinen Anwendung fähig sind, werden sie doch hauptsächlich zur Bestimmung der Isomerie solcher Verbindungen angewandt, bei welchen man die geforderten synthetischen und analytischen Reactionen leicht ausführen kann, also bei den verschiedenartigen Aethern, Amiden u. dgl. m. Zur Bestimmung der Isomerie der Alkohole, Säuren, Kohlenwasserstoffe, deren Synthese, sowie Analyse mit Schwierig-

keiten verknüpft ist, wird gewöhnlich die Methode der ähnlichen Verwandlungen angewandt.

Die Methode der ähnlichen Verwandlungen besteht darin, dass an den isomeren Verbindungen der Verlauf irgend einer Reaction studirt wird. Zur Zeit wird gewöhnlich dazu die Oxydation gewählt, so z. B. bei der Bestimmung der primären, secundären oder tertiären Natur der Alkohole, bei der Bestimmung der Isomerie der aromatischen Kohlenwasserstoffe u. a. Da die verschiedenartigsten Reactionen bei der Methode der ähnlichen Verwandlungen angewandt werden können, so ist diese Methode einer verbreiteten Anwendung zur Bestimmung der Isomerie der organischen Verbindungen fähig. Nur in der einen Hinsicht steht sie den Methoden der Synthese und Analyse nach, dass sie eigentlich nur zur Unterscheidung der isomeren Verbindungen dient und nicht die nächste Ursache der Isomerie erklärt. Im Princip kann diese Methode auf zweierlei Art angewandt werden:

1) indem man die Qualität der bei der ähnlichen Verwandlung der isomeren Verbindungen sich bildenden Produkte untersucht. Zu dieser Abtheilung gehören alle zur Zeit bekannten Anwendungen der Methode der ähnlichen Verwandlungen. Bestimmt man z. B. die Natur der Alkohole durch Oxydation, so untersucht man die sich hierbei bildenden Aldehyde, Ketone oder Säuren. Oder, um ein anderes Beispiel anzuführen, wenn man die Isomerie der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe durch die Einwirkung von Jodwasserstoff bestimmt, so ermittelt man die Natur der gebildeten Alkyljodüre u. s. w.

2) Eine von den obigen principiell verschiedene Anwendung der Methode ähnlicher Verwandlungen zur Bestimmung der Isomerie der organischen Verbindungen besteht darin, dass man die Produkte ähnlicher Verwandlungen der Quantität nach bestimmt. Hierher gehört die Bestimmung der Isomerie der Alkohole und Säuren nach der Geschwindigkeit und der Grenze ihrer Aetherificirung; dieselbe bietet den ersten Fall der Anwendung der quantitativen Methode ähnlicher Verwandlungen zur Bestimmung der Isomerie dar.

I. Bestimmung der Isomerie der Alkohole.

Die neue Methode der Isomeriebestimmung der Alkohole besteht darin, dass der zu untersuchende Alkohol mit einer molecularen Quantität Essigsäure bei 155° ätherificirt und die Geschwindigkeit, sowie die Grenze der Aetherificirung bestimmt wird. Ein Vergleich der erhaltenen Aetherificirungsdaten mit den unten gegebenen Aetherificirungsdaten der Alkohole genügt, um die Isomerie des zu untersuchenden Alkohols zu ermitteln.

Zur Ausführung des Versuchs sind folgende Substanzen nothwendig:

1) Essigsäure. Die vollkommene Reinheit dieser Substanz ist unbedingt nothwendig; sie muss bei 16,8° schmelzen; die kleinste Wassermenge würde die Aetherificirungsdaten ändern. Die Darstellung kann ich als bekannt voraussetzen, bemerke nur, dass durch Schütteln mit Phosphorsäureanhydrid und Destilliren der bei + 10° krystallisirten Fractionen der Essigsäure man viel rascher zum Ziele kommt, als durch alleiniges Krystallisiren.

2) Titrirtes Barytwasser. Um ein vollkommen wasserklares Barytwasser zu bekommen, werden 25 Grm. des gewässerten Barythydrats in 1 Liter Wasser gelöst und die wohl verkorkte Lösung wird auf einige Tage bei Seite gestellt, bis sich der Niederschlag von kohlensaurem Baryt vollkommen abgesetzt hat und die Flüssigkeit über dem Niederschlage klar erscheint. Wird das Gesagte nicht beobachtet, so bekommt man beim Filtriren trübe Lösungen, die mit der Zeit einen Absatz von kohlensaurem Baryt geben. In die Flasche, in welcher das titrirte Barytwasser aufgehoben wird, giebt man, ebenfalls einige Tage vor dem Filtriren, etwas Barytwasser, und spült es erst unmittelbar vor dem Filtriren aus. Bedient man sich dabei der Wasserpumpe, so bekommt man, wie gesagt, vollkommen klares Barytwasser. Der Titer der Barytlösung wird durch Abdampfen einer gemessenen Quantität mit Schwefelsäure im Platintiegel bestimmt.

3) Der zu untersuchende Alkohol muss ebenfalls im

Zustande vollständiger Reinheit vorliegen; bei Anwendung unreiner Alkohole werden die falschen Aetherificirungsdata, die man bekommt, zu falschen Schlüssen führen. Nicht nur die Abwesenheit fremder Substanzen im Alkohol ist unumgänglich nothwendig, der Alkohol muss auch vollkommen wasserfrei sein. Die Abwesenheit des Wassers lässt sich am besten in der Art constatiren, dass man die Aetherificirung zweimal vornimmt, wobei man nach dem ersten Versuche den Alkohol noch einmal mit wasserentziehenden Mitteln behandelt. Werden sodann auch bei dem zweiten Versuche dieselben Aetherificirungsdata erhalten, so ist das ein Zeichen der Reinheit des Alkohols.

Hat man alle nöthigen Substanzen vorräthig, so schreitet man zur Herstellung einer molecularen Mischung von Alkohol und der Essigsäure. Der Alkohol wird in einem kleinen Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel auf einer feinen Waage abgewogen und die nöthige Quantität Essigsäure aus einer in Zwanzigstel-Cubikcentimeter getheilten Pipette zuletzt tropfenweise zugegeben. Die Mischung wird in tarirte Glasröhren eingeschmolzen[1]) und dieselben nach dem Wägen in einem Glycerinbade bei der constanten Temperatur 155° die nöthige Zeit erwärmt. Alle diese Manipulationen, sowie die dazu gehörigen Apparate sind ausführlich in Liebig's Annalen 195, 336 u. flg. beschrieben.

Die Anzahl der Röhrchen, in welche man die Mischung einschliesst, falls man die Geschwindigkeit und die Grenze der Aetherificirung bestimmen muss, darf nicht weniger als vier sein: zwei zur Bestimmung der Geschwindigkeit und zwei zur Bestimmung der Grenze. Bei diesen Bestimmungen muss man folgende Cautelen im Auge behalten:

Bei der Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit werden die beiden dazu bestimmten Röhrchen an demselben Haken im Glycerinbade aufgehängt. Der Versuch gilt nur in dem Falle für correct, wenn die beiden Röhrchen für die Anfangsgeschwindigkeit naheliegende Ziffern geben. Wegen

---

[1]) Man prüfe die Widerstandsfähigkeit des Glases gegen Essigsäure.

der Wichtigkeit der Anfangsgeschwindigkeit für die Isomeriebestimmungen muss der ganze Versuch möglichst genau ausgeführt werden. Die gefüllten Röhrchen setzt man in das auf der richtigen Temperatur (155°) erhaltene Bad und nach Verlauf von 60 Minuten werden sie rasch aus dem Bade genommen und sofort mit Wasser abgekühlt. Arbeitet man mit festen Alkoholen, so ist es rathsam, sie durch leichtes Erhitzen in Lösung zu bringen, gut umzuschütteln und sodann im Bade aufzuhängen.

Für die Bestimmung der Aetherificirungsgrenze braucht man wenigstens zwei Röhrchen; rathsam ist es aber, deren drei oder vier zu nehmen. Die erste Bestimmung macht man nach dem Erwärmen während 144 Stunden (6 Tagen), die zweite, zur Controle, nach 216 Stunden (9 Tagen). Geben diese beiden Bestimmungen gleiches Resultat, so ist die Bestimmung der Grenze gelungen. In der Mehrzahl der Fälle ist die angegebene Zeit vollkommen ausreichend zum Erreichen der Aetherificirungsgrenze. Es ist wichtig zu notiren, ob das System homogen bleibt, denn in nicht homogenen Systemen kann die Grenze, je nach den Umständen, wechseln. Ich werde weiter angeben, bei welchen Isomeriebestimmungen die Nichthomogenität des Systems ohne Belang ist.

Um nach mehrtägigem Erwärmen die Röhrchen nicht zu verwechseln, verfahre ich folgendermaassen: Jedes Röhrchen wird unter einer gewissen Nummer aufgeschrieben; alle Röhrchen mit derselben Mischung von Alkohol und Säure bilden eine aparte Serie. Die Haken im Bade sind auch nummerirt, und die Nummer des Hakens wird jedesmal notirt. Endlich kennt man auch das Gewicht jedes Röhrchens. Ist der Versuch beendet, er mag Wochen dauern, so giebt das Gewicht des Röhrchens ein sicheres Merkmal, welches vor jeder Verwechselung schützt.

Ist der Versuch beendet und die Anfangsgeschwindigkeit und die Grenze der Aetherificirung berechnet, so werden die erhaltenen Daten mit denen der folgenden Tabellen verglichen.

Tabellen zur Isomeriebestimmung der Alkohole.

Bei der Bestimmung der Isomerie der Alkohole hat man deren primäre, secundäre oder tertiäre Natur und womöglich auch die Isomerie des Alkoholradicals oder der Alkoholradicale zu ermitteln. Dies geschieht durch Vergleich der in folgenden Tabellen zusammengestellten Aetherificirungsdaten der untersuchten Alkohole, mit denen, welche man für den Alkohol gefunden hat, dessen Isomerie bestimmt werden soll.

Merkmale der primären Alkohole. Reihe der normalen Alkohole. Anfangsgeschwindigkeit etwa 47 pCt. Die kleinste Grenze in dieser Reihe ist 66,57 pCt. Untersucht wurden folgende Alkohole:

	Anfangsgeschw.	Grenze.
Methylalkohol	55,59	69,59
Aethylalkohol	46,81	66,57
Propylalkohol	46,50	66,85
Norm. Butylalkohol	46,85	67,00
Norm. Octylalkohol	46,57	72,34

In der Tabelle ist auch die Grenze des Octylalkohols aufgenommen, obgleich bei 155° das octylessigsaure System nicht vollkommen homogen ist. Für die Anwendung der Aetherificirung zur Isomeriebestimmung ist in diesem Falle die Nichthomogenität nicht von Belang, da die grosse Anfangsgeschwindigkeit sehr scharf diese Reihe der Alkohole kennzeichnet. Die primäre Natur dieser Alkohole wird durch die Grenze charakterisirt, welche die höchste ist unter allen Alkoholen; die normale Structur des Kohlenwasserstoffradicals bekundet sich durch die unter allen Alkoholen grösste Anfangsgeschwindigkeit.

Primäre Isoalkohole. Bezüglich der Grenzen, die gleich sind oder denen der normalen Alkohole nahe liegen, unterscheiden sich die Isoalkohole durch eine Verminderung der Anfangsgeschwindigkeit. Die Bestimmung der letzteren ist mithin hier besonders wichtig. Untersucht wurde nur der Isobutylalkohol.

	Geschwindigkeit.	Grenze.
Isobutylalkohol	44,36	67,38

Ungesättigte primäre Alkohole. Die Anfangsgeschwindigkeiten, sowie die Grenzen sind kleiner als die der vorhergehenden Alkohole, jedoch grösser als die der nachfolgenden. Die Grenzen sind nahe denen der secundären Grenzalkohole, von welchen aber diese Alkohole durch die hohe Anfangsgeschwindigkeit unterschieden sind.

		Geschw.	Grenze.
$C_n H_{2n} O$	Allylalkohol	35,72	59,41
$C_n H_{2n-2} O$	Propargylalkohol	20,50	?
	Borneol (?)	25,12	?
$C_n H_{2n-6} O$	Benzylalkohol	38,64	60,75

Beispiel der Isomeriebestimmung. Unter den in die Tabelle aufgenommenen primären Grenzalkoholen ist kein einziger, dessen Structur noch unbestimmt wäre. Vielleicht könnte man auf den Octylalkohol hinweisen, dessen normale Structur erst unlängst festgestellt ist, welche aber vollkommen durch dessen Aetherificirungsdata bewiesen wird. Die hohe Grenze dieses Alkohols zeigt, dass wir einen primären Alkohol vor uns haben; seine hohe Anfangsgeschwindigkeit (46,57 pCt.) führt zu dem gleichen Schluss.

Auf die Bestimmung der Isomerie des Borneols, welches auch unter die primären Alkohole aufgenommen ist, werde ich sogleich zurückkommen.

Merkmale der secundären Alkohole. Niedrigere Grenzen und kleinere Geschwindigkeiten, als die der primären Alkohole, charakterisiren die secundären Alkohole. Für die Bestimmung der Isomerie sind erforderlich die Kenntniss der Anfangsgeschwindigkeit, sowie der Grenze.

Grenzreihe. Es wurden folgende zu dieser Reihe gehörigen Alkohole untersucht:

	Geschw.	Grenze.
Dimethylcarbinol, $C_3 H_8 O$	26,53	60,52
Aethylmethylcarbinol, $C_4 H_{10} O$	22,59	59,28
Isopropylmethylcarbinol, $C_5 H_{12} O$	18,95	59,31
Diäthylcarbinol, $C_5 H_{12} O$	16,93	58,66
Aethylisobutylcarbinol, $C_7 H_{14} O$	18,23	63,06
Hexylmethylcarbinol, $C_8 H_{18} O$	21,19	62,03

Die Geschwindigkeiten liegen zwischen 21,19 pCt. und 26,53 pCt., die Grenzen zwischen 58,66 pCt. und 63,06 pCt.

Die secundäre Natur dieser Alkohole wird durch diese Werthe sehr scharf gekennzeichnet; für die genauere Bestimmung der Isomerie der Alkoholradicale sind diese Data jedoch ungenügend.

Ungesättigte Reihen der secundären Alkohole zeigen kleinere Geschwindigkeiten und Grenzen im Vergleich mit der Grenzreihe.

		Geschw.	Grenze.
$C_nH_{2n}O$	Aethylvinylcarbinol, $C_5H_{10}O$	14,85	52,25
	Menthol, $C_{10}H_{20}O$	15,29	61,49
$C_nH_{2n-2}O$	Diallylcarbinol, $C_7H_{12}O$	10,60	50,12
	Borneol, $C_{10}H_{18}O$	25,12	?
$C_nH_{2n-6}O$	Aethylphenylcarbinol, $C_9H_{12}O$	18,89	?
$C_nH_{2n-14}O$	Diphenylcarbinol, $C_{13}H_{12}O$	21,99	?

Beispiele. Unter den angeführten ungesättigten Alkoholen sind einige, deren Structur noch nicht als endgiltig festgestellt angesehen werden kann.

Aethylvinylcarbinol, $C_5H_{10}O$, wurde von G. Wagner aus Acrolein und Zinkäthyl bereitet. Da die Oxydation bei den ungesättigten Alkoholen deren Natur nicht scharf erkennen lässt, so fehlt es vorläufig an einer Methode, die Structur dieser Alkohole zu bestimmen. Die Aetherificirungsmethode giebt auch in diesem Falle brauchbare Resultate. Wäre der Alkohol $C_5H_{10}O$ ein primärer, so würden seine Aetherificirungsdata denen des Allylalkohols ähnlich sein (Geschw. 35,72; Grenze 59,41); für einen secundärer Alkohole würden die Aetherificirungswerthe sich kleiner herausstellen, als die der secundären Grenzalkohole $C_6H_{12}O$ (Geschw. von 17 bis 19 pCt., Grenze etwa 59 pCt.); ein tertiärer Alkohol der Formel $C_5H_{10}O$ wird eine noch kleinere Geschwindigkeit, sowie Grenze zeigen. Nun giebt die Aetherificirung des Aethylvinylcarbinols 14,85 pCt. für die Geschwindigkeit und 52,2 für die Grenze: Zahlen, wie sie für einen ungesättigten secundären Alkohol zu erwarten sind.

Menthol. Die Aetherificirungsdaten dieses Alkohols sind denen des Aethylvinylcarbinols sehr nahe. Dieselbe Beweisführung, wie im vorigen Falle, führt zu dem Schluss, dass Menthol ein secundärer Alkohol ist. Dieser Schluss

wird durch die unlängst publicirte Abhandlung von Atkinson[1]) vollkommen bestätigt.

Borneol ist in die Tabellen der primären, sowie der secundären Alkohole aufgenommen, da dessen Aetherificirungsdata den Schluss auf seine Structur nicht zulassen. Der Grund davon ist der, dass wegen Nichthomogenität die Grenze des borneolessigsauren Systems nicht bestimmt werden kann. Die hohe Anfangsgeschwindigkeit (25,12 pCt.) deutet auf einen primären Alkohol, indessen ist seine Grenze nach 192 Stunden erst 52 pCt., was den secundären Alkoholen entspricht. Nach 312 Stunden erhöht sich die Grenze bis 62 %, es tritt aber Nichthomogenität des Systems ein, so dass man die wahre Grenze nicht kennt.

Merkmale der tertiären Alkohole und Phenole. Aeusserst kleine Anfangsgeschwindigkeiten (nicht höher als 2—3 pCt.) und sehr kleine Grenzen (nicht höher als 10 pCt.) sind für diese Gruppe von Alkoholen charakteristisch. Eigentliche tertiäre Alkohole zeigen eine unregelmässige Aetherificirung unter Abspaltung von Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe, was die Anwendung der Aetherificirungsmethode zur Isomeriebestimmung der Alkohole nicht hindert. Die Aetherificirung der Phenole zeigt einen normalen Gang. An den tertiären Alkoholen sind folgende Aetherificirungswerthe beobachtet worden:

		Geschw.	Grenze.
$C_nH_{2n+2}O$	Trimethylcarbinol, $C_4H_{10}O$	1,43	6,59
	Aethyldimethylcarbinol, $C_5H_{12}O$	0,81	2,53
	Diäthylmethylcarbinol, $C_6H_{14}O$	1,04	3,78
	Propyldimethylcarbinol, $C_6H_{14}O$	2,15	0,83
	Isopropyldimethylcarbinol, $C_6H_{14}O$	0,86	0,85
$C_nH_{2n}O$	Allyldimethylcarbinol, $C_6H_{12}O$	3,08	7,26
	Allyldiäthylcarbinol, $C_8H_{16}O$	0	4,72
	Allyldipropylcarbinol, $C_{10}H_{20}O$	0	0,46
$C_nH_{2n-2}O$	Diallylmethylcarbinol, $C_8H_{14}O$	0	5,36
	Diallylpropylcarbinol, $C_{10}H_{18}O$	0	3,10
$C_nH_{2n-6}O$	Phenol, C_6H_6O	1,45	8,64
	Parakresol, C_7H_8O	1,40	9,56
	Thymol, $C_{10}H_{14}O$	0,55	9,46
$C_nH_{2n-12}O$	Alphanaphtol, $C_{10}H_8O$	—	6,16

[1]) Journ. Chem. Soc. 1882, February.

Merkmale der Glycole. Die Fragen, welche man zum Zwecke der Isomeriebestimmung der mehratomigen Alkohole aufstellt, sind noch lange nicht so specialisirt, wie diejenigen, die man bei den einatomigen Alkoholen antrifft. Nur für die Glycole sind die Aetherificirungswerthe genügend bestimmt, um den Einfluss der Isomerie dieser Verbindungen auf ihre Aetherificirung annähernd erkennen zu lassen.

		Geschw.	Grenze.
Primär	Aethylenglycol, $C_2H_6O_2$	42,93	53,86
	Trimethylenglycol, $C_3H_8O_2$	49,29	60,07
Prim. Secund.	Propylenglycol, $C_3H_8O_2$	36,43	50,83
Secundär	Pseudobutylenglycol, $C_4H_{10}O_2$	17,79	32,79
Tertiär	Pinakon, $C_6H_{14}O_2$	2,58	5,85
	Resorcin, $C_6H_4O_2$	0	7,08

Die Anwendung dieser wenigen Daten zur Isomeriebestimmung der Glycole findet in derselben Weise statt wie für die einatomigen Alkohole.

Die angeführten Data lassen erkennen, in wie weit die Aetherificirungsmethode zur Bestimmung der Isomerie von Alkoholen anwendbar ist. Die Oxydationsmethode, welche für die Grenz-, sowie die aromatischen Alkohole bei deren Isomeriebestimmung gute Dienste leistet, versagt bei den ungesättigten Alkoholen, bei welchen die Oxydation einen eigenthümlichen Verlauf zeigt. Ob sich diese Methode zur Isomeriebestimmung der mehratomigen Alkohole, in erster Reihe der Glycole eignet, ist noch nicht festgestellt. In allen angeführten Fällen erleidet die Aetherificirungsmethode keine Beschränkung; sie wird durch Vermehrung der experimentellen Data noch verbessert werden. Indessen hat diese Methode auch ihre schwachen Seiten. Die Bestimmung der primären, secundären oder tertiären Natur der Alkohole wird in der Mehrzahl der Fälle möglich sein. Schwieriger ist, wohl hauptsächlich aus Mangel an diesbezüglichen Versuchen, die Anwendung der Aetherificirungsmethode zur Bestimmung der Isomerie der Alkoholradicale in den Alkoholen; in diesem Falle muss man sich, soweit dies möglich ist, der

Oxydationsmethode bedienen. Die Aetherificirungsmethode wird ferner nicht anwendbar in dem Falle, dass die Versuchsbedingungen nicht aufrecht erhalten werden können, z.B. wenn die Aether bei der Versuchstemperatur nicht stabil sind oder wenn die Homogenität des Systems gestört wird.

Die Aetherificirungsmethode hat gegenüber der Oxydationsmethode einige Vorzüge aufzuweisen. Eine Quantität von 2 Grm. reinen Alkohols ist vollkommen genügend, um der ersteren Methode unterworfen zu werden, wohingegen die Oxydationsmethode viel mehr Material erfordert. Was die Zeit anlangt, in welcher der Versuch ausgeführt werden kann, so fordert die Bestimmung der Aetherificirungsgrenze kaum weniger Aufwand an Zeit, als die Oxydationsmethode, wobei man aber nicht vergessen darf, dass bei der Aetherificirungsmethode der Versuch fast keine Aufsicht erfordert, so dass die Zeit dabei kaum in Betracht kommt. In manchen Fällen wird die Isomerie schon nach Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit aufgeklärt, so dass der ganze Versuch nur einige Stunden dauert.

Zum Schluss drängt sich die Frage auf, ob die Isomeriebestimmung nach der Aetherificirungsmethode exacte Resultate liefern wird. Aus dem mitgetheilten Beobachtungsmaterial ergiebt sich, dass in allen Fällen die Isomerie des Alkohols auf den Verlauf der Aetherificirung nicht nur einen bemerkbaren, sondern auch einen regelmässigen Einfluss ausübt. Wenn nun die Aetherificirung isomerer Alkohole einen verschiedenen, aber regelmässigen Verlauf zeigt, so muss umgekehrt die Isomeriebestimmung, gestützt auf diese Regelmässigkeiten, auch genügend exact sein.

II. Bestimmung der Isomerie von Säuren.

Will man die Isomerie der Säuren nach der Aetherificirungsmethode bestimmen, so bringt man dieselben mit einer molecularen Menge des Isobutylalkohols bei 155° in Wechselwirkung und vergleicht die beobachtete Geschwindigkeit und Grenze der Aetherificirung mit derjenigen, welche in den weiter unten angeführten Tabellen gegeben sind.

Die Anwendung der Methode erfordert:

1) Den Isobutylalkohol. Dieser Alkohol ist jetzt als Handelsprodukt von vorzüglicher Reinheit. Seine Entwässerung, sowie seine Prüfung habe ich in Liebig's Annalen **195**, 351 beschrieben.

2) Die Säuren, deren Isomerie man bestimmt, müssen auch rein, sowie trocken sein. Dem Aetherificirungsversuch muss eine quantitative Bestimmung der Säure durch Titriren mit Barytwasser in weingeistiger Lösung, bei Gegenwart von Rosolsäure, vorangehen. Dieser Versuch genügt, um die Reinheit der Säure zu beweisen. Können die Säuren nicht nach dieser Methode quantitativ bestimmt werden, so ist auch die Isomeriebestimmung unmöglich, denn selten wird man im Stande sein, auf andere Weise die nach der Aetherificirung bleibende freie Säure zu bestimmen.

Die Bereitung des Gemisches von Isobutylalkohol und der Säure in molecularen Quantitäten, sowie die Herstellung und das Erwärmen der Röhren im Glycerinbad bei 155° geschieht auf die bei der Isomeriebestimmung der Alkohole angegebenen Weise. Auch in diesem Falle nimmt man wenigstens vier Röhrchen und bestimmt die Anfangsgeschwindigkeit, sowie die Grenze der Aetherificirung.

Von diesen Bestimmungen sind die der Anfangsgeschwindigkeit die wichtigsten, weil die Isomerie der Säuren, deren primäre, secundäre oder tertiäre Natur nur in der Anfangsgeschwindigkeit der Aetherificirung sich äussert. Deshalb müssen diese Bestimmungen möglichst genau ausgeführt werden. Feste Säuren müssen vorerst durch leichtes Erwärmen im Isobutylalkohol gelöst, und so die Mischung homogen gemacht werden. Nur aus wenigen, mit einander übereinstimmenden Versuchen wird man die Anfangsgeschwindigkeit zur Isomeriebestimmung der Säuren verwenden.

Obgleich die Grenze nicht unmittelbar zur Bestimmung der Isomerie der Säuren verwendet wird, so ist doch deren Kenntniss nothwendig, um den regelmässigen Gang des Versuchs zu beurtheilen. Eine kleinere Grenze, als die erwartete, wird auf Unreinheit der Säure oder auf einen Fehler des Versuchs hindeuten. In solchen Fällen kann man sich

auch auf die Bestimmung der Geschwindigkeit nicht verlassen. Was die Dauer der Grenzbestimmung betrifft, so ist sie sehr verschieden; mit den tertiären Säuren muss man den Versuch möglichst verlängern, etwa auf 480 Stunden. Die Nothwendigkeit, den Versuch so lange fortzusetzen, wird sich schon aus der Anfangsgeschwindigkeit (die bei den tertiären Säuren äusserst klein ist) ergeben. Für die primären und secundären Säuren genügt zum Erreichen der Grenze Erwärmung während 216 Stunden.

Kennt man die Geschwindigkeit und die Grenze der Aetherificirung, so lässt ein Vergleich mit den in den folgenden Tabellen zusammengestellten Aetherificirungsdaten der schon untersuchten Säuren sofort die Isomerie der untersuchten Säuren erkennen.

Tabellen zur Isomeriebestimmung der Säuren.

Merkmale der primären einbasischen Säuren. Die höchsten Anfangsgeschwindigkeiten unter allen Säuren, sowie hohe Grenzen sind den primären Säuren charakteristisch. Untersucht wurden folgende primäre Säuren:

		Geschw.	Grenze.
$C_n H_{2n} O_2$	Ameisensäure, CH_2O_2	61,69	64,23
	Essigsäure, $C_2H_4O_2$	44,36	67,38
	Propionsäure, $C_3H_6O_2$	41,16	68,70
	Norm. Buttersäure, $C_4H_8O_2$	33,25	69,52
	Norm. Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$	33,08	69,81
	Norm. Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$	30,86	70,87
$C_n H_{2n-2} O_2$	Hydrosorbinsäure, $C_6H_{10}O_2$	43,00	70,83
$C_n H_{2n-8} O_2$	Phenylessigsäure, $C_8H_8O_2$	48,82	73,87
	Phenylpropionsäure, $C_9H_{10}O_2$	40,26	72,02

Merkmale der secundären Säuren. Die Anfangsgeschwindigkeit der Aetherificirung dieser Säuren ist kleiner, als der vorhergehenden, aber grösser als die der nachfolgenden. Die untersuchten Säuren sind die folgenden:

		Geschw.	Grenze.
$C_n H_{2n} O_2$	Isobuttersäure, $C_4H_8O_2$	29,03	69,51
	Methyläthylessigsäure, $C_5H_{10}O_2$	21,50	73,73
$C_n H_{2n-2} O_2$	Crotonsäure, $C_4H_6O_2$	12,12	72,12
$C_n H_{2n-8} O_2$	Zimmtsäure, $C_9H_8O_2$	11,55	74,61

Merkmale der tertiären Säuren. Die kleinsten, überhaupt sehr kleine, Anfangsgeschwindigkeiten sind diesen Säuren eigenthümlich.

		Geschw.	Grenze.
$C_nH_{2n}O_2$	Trimethylessigsäure, $C_5H_{10}O_2$	8,28	72,65
	Aethyldimethylessigsäure, $C_6H_{12}O_2$	3,45	74,15
$C_nH_{2n-2}O_2$	Aethylcrotonsäure, $C_6H_{10}O_2$	2,97	69,29
$C_nH_{2n-4}O_2$	Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$	7,96	74,72
$C_nH_{2n-8}O_2$	Benzoësäure, $C_7H_6O_2$	8,62	72,56
	Paratoluylsäure, $C_8H_8O_2$	6,64	76,52
	Cuminsäure, $C_{10}H_{12}O_2$	6,24	75,91

Beispiele. Um die Anwendung der Aetherificirungsmethode zur Bestimmung der Isomerie der Säuren etwas näher kennen zu lernen, seien folgende Beispiele gegeben:

D. Pavloff hat durch Oxydation des Diamylens zwei Säuren bekommen, deren Structur unbekannt war. Die Zusammensetzung der einen Säure ist: $C_7H_{14}O_2$, die der anderen: $C_{10}H_{20}O_2$. Aetherificirt gaben die Säuren folgende Geschwindigkeiten:

Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$	0,42
Decenylsäure, $C_{10}H_{20}O_2$	0,49

Die Grenzen der Aetherificirung waren, auch nach 20tägigem Erwärmen, nicht erreicht. Vergleichen wir diese Daten mit denen der Tabellen, so kann kein Zweifel sein, dass die beiden untersuchten Säuren tertiäre Säuren sind.

Hydrosorbinsäure und Sorbinsäure. Die erste dieser Säuren steht unter den primären, die zweite unter den tertiären Säuren. Die Gründe dafür sind ihre Anfangsgeschwindigkeiten: die der Sorbinsäure ist = 7,96 und die der Hydrosorbinsäure = 43,00 pCt. Ist somit die tertiäre und primäre Natur dieser Säuren festgestellt, so ergeben sich interessante Schlüsse über deren Structur. Wie bekannt, sind beide Säuren durch Uebergänge mit einander verbunden: die Sorbinsäure addirt Wasserstoff, durch Einwirkung von Natriumamalgam geht sie in die Hydrosorbinsäure über, welche 2 At. Brom aufnimmt unter Bildung von Dibromcapronsäure; unter Eliminirung von Bromwasserstoff geht letztere aber in Sorbinsäure über. Diese Uebergänge werden

meines Erachtens am besten erklärt, wenn man in der Sorbinsäure zwei zweiatomige Kohlenstoffatome annimmt und ihre Zusammensetzung durch die Formel: $(C_3H_7)C.C(CO_2H)$ ausdrückt. Durch diese Ansicht wird erklärt, warum tertiäre Sorbinsäure in die primäre Hydrosorbinsäure: $(C_3H_7)C.CH_2(CO_2H)$ übergeht. Beide Wasserstoffatome lagern sich an dasselbe Kohlenstoffatom. Der Uebergang der Hydrosorbinsäure durch Bibromcapronsäure:

$$(C_3H_7)CBr_2.CH_2(CO_2H)$$

zurück in die Sorbinsäure lässt sich leicht mittelst obiger Formel erklären.[1])

Merkmale der mehrbasischen Säuren. Folgende zweibasische Säuren wurden betreffs ihrer Aetherificirung untersucht:

		Geschw.	Grenze.
Primär	Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$	42,94	70,18
	Norm. Pyroweinsäure, $C_5H_8O_4$	50,21	73,91
Prim. Secund.	Pyroweinsäure, $C_5H_8O_4$	43,85	73,52
Tertiär	Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$	0	?

Beispiele. Obgleich die Zahl der untersuchten zweibasischen Säuren, deren Structur bekannt ist, nicht gross ist, habe ich doch wegen der vollständigen Analogie mit den einbasischen Säuren in den Berichten der Berl. chem. Ges. 14, 2630 den Versuch gemacht, die Aetherificirungsmethode zur Beurtheilung der Structur der Fumar- und Maleïnsäure, der Citraconsäure und deren Isomeren, der Camphersäure und der Hydrophtalsäure zu verwenden.

Zur Zeit sind die Methoden, die Isomerie der Säuren zu bestimmen, noch wenig ausgearbeitet. Die qualitative Methode ähnlicher Verwandlungen wird in diesem Falle gar nicht angewandt, und es werden die Fragen nach der Isomerie der Säuren durch Anwendung der zwar präcisen, jedoch schwierigen Methode der Synthese beantwortet. Bei solcher Sachlage verdient jede neue Methode der Isomeriebestimmung der Säuren Beachtung.

[1]) Vgl. meine Abhandlung über die Structur der Hydrosorbinsäure und Sorbinsäure, Ber. Berl. chem. Ges. 13, 163.

Die Aetherificirungsmethode ist höchst einfach, erfordert eine kleine Quantität Säure (3—4 Grm.) und ist rasch ausgeführt, da es hauptsächlich auf die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit ankommt. Benutzt man zur Isomeriebestimmung nur die Geschwindigkeiten, nicht auch die Grenzen, so kann in den Fällen, wo feinere Isomerien der Säuren mit nahe liegenden Geschwindigkeiten untersucht werden, die Bestimmung mangelhaft sein. Die Aetherificirungsmethode wird immer verwendbar sein, wenn die Säuren und ihre Isobutyläther die Versuchstemperatur ohne Zersetzung vertragen, und wenn die Säure sich alkalimetrisch bestimmen lässt.

Hiermit beschliesse ich die Anleitung zur Bestimmung der Isomerie der Alkohole und der Säuren. Ich erlaube mir, zum Schlusse dieser Abhandlung noch auf einige Anwendungen derselben Reaction, nämlich der Bildung zusammengesetzter Aether, aufmerksam zu machen.

Die Möglichkeit, die Zahl der Wasserstoffatome zu bestimmen, welche in den Alkoholen mit dem hydroxylirten Kohlenstoffatom, in den Säuren mit dem carboxylirten Kohlenstoffatom verbunden sind, erlaubt, die Wasserstoffadditionen bei den Alkoholen oder Säuren zu verfolgen. Zur Zeit sind solche Reactionen mit den Alkoholen wenig, mit den Säuren mehr ausgeführt. Von besonderem Interesse ist es, die Wasserstoffaddition an die tertiären Säuren zu erforschen. An den aromatischen Säuren könnte man durch die Aetherificirungsmethode die vor einigen Jahren oft besprochene, aber nicht experimentell geprüfte Frage lösen nach der Art der Addition des Wasserstoffs an die aromatischen Verbindungen. Die Aetherificirung der Hydrophtalsäure zeigt, dass der Wasserstoff an das carboxylirte Kohlenstoffatom sich angelagert hat. Leider habe ich diese Wasserstoffaddition nicht weiter, als bis zur Hexahydrophtalsäure verfolgt, jedoch ist der Weg zur Lösung der Frage damit angedeutet.

Ein noch grösseres Interesse würden diejenigen Fälle der Addition von Wasserstoff an die tertiären Säuren

bieten, in denen, wie es bei dem Uebergange der Sorbinsäure in Hydrosorbinsäure der Fall ist, eine tertiäre Säure sich in eine primäre umwandelt. In diesem Falle vereinigen sich die beiden Wasserstoffatome mit demselben Kohlenstoffatom, was nur durch die Annahme eines bivalenten Kohlenstoffatoms zu erklären ist. Die Wasserstoffaddition in paarer Atomenzahl an dasselbe Kohlenstoffatom war auch früher in einigen Fällen angenommen, jedoch mehr aus theoretischen Gründen. Die Aetherificirungsmethode ist bislang, wie mir dünkt, die einzige directe Methode, experimentell solche Fragen zu lösen. Fittig ist, wie bekannt, auf dem Wege des Studiums der chemischen Umwandlungen der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen auch zu dem Schlusse gelangt, dass es Fälle giebt, wo man ungesättigte Verbindungen mit einem bivalenten Kohlenstoffatom annehmen muss. Es ist somit die Frage nach der Constitution der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen durch zwei verschiedene Methoden zu Gunsten des Vorhandenseins ungesättigter Kohlenstoffatome gelöst. Es wäre verfrüht, schon jetzt, wo noch so wenig Data vorliegen, zu entscheiden, in welchen ungesättigten Reihen, ob etwa in allen, bivalente Kohlenstoffatome anzunehmen sind.

Ausser den angedeuteten, theoretisch wichtigen Fragen kann die Aetherificirungsmethode auch in der Laboratoriumspraxis manchmal mit Vortheil angewendet werden: z. B. beim Studium solcher Reactionen der Bildung von Alkoholen und Säuren, wo einige Isomere entstehen können, welche schwierig zu trennen sind. Die Anwendung der Aetherificirungsmethode wird die Bildung der Isomeren sogleich anzeigen. Als Beispiele solcher Untersuchungen könnte ich die im hiesigen Laboratorium gemachten, von den Herren Bogomolez[1]) und Kashirsky[2]), Winogradoff[3]) u. a. m. anführen, wo es sich darum handelte, die Natur der sich

---

[1]) Bogomolez, J., über die Einwirkung des Zinkmethyls auf verschiedene Chlorsubstitute des Acetylchlorürs (Ann. Chem. Pharm. **209**, 70).

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 986.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **191**, 125.

bildenden Alkohole festzustellen. Unterwirft man die erhaltenen Alkohole der Aetherificirung, so wird man nach den erhaltenen Aetherificirungsdaten unschwer entscheiden, ob einheitliche Verbindungen oder Gemische von Isomeren vorliegen.

Ueberhaupt ist die Aetherificirungsmethode zur Entscheidung der Fragen nach der Reinheit der Alkohole wohl durch keine andere zu ersetzen. So hat unlängst G. Wagner durch Einwirkung von Allyljodür auf Zink und Essigsäurealdehyd eine Verbindung dargestellt, die er nach Analogie für Methylallylcarbinol hielt. Die Flüssigkeit zeigte einen vollkommen festen Siedepunkt von 110,5° bis 111° und besass somit die Eigenschaften einer reinen Substanz. Die Aetherificirungsmethode zeigte aber sogleich, dass ein Gemenge vorlag. Es wurden nämlich folgende Aetherificirungsdata erhalten: 8,54 für die Anfangsgeschwindigkeit und 28,82 für die Grenze. Aus den Tabellen, die im Anfang dieser Abhandlung gegeben sind, ersieht man, dass die angeführten Aetherificirungsdata unmöglich einem Alkohol gehören können. Methylallylcarbinol würde Daten geben, welche denen des Aethylvinylcarbinols nahe liegen; das letztere hat aber den Werth 14,85 als Anfangsgeschwindigkeit und 52,25 als Grenze. Ungeachtet des vollkommen festen Siedepunktes war durch die Einwirkung von Aldehyd und Allyljodür, bei Gegenwart von Zink, ein Gemenge entstanden, in welchem blos etwa die Hälfte eine alkoholartige Substanz ist.

Ich beschränke mich auf die Andeutung dieser Anwendungen der Aetherificirungsmethode und glaube sicher, dass die nähere Bekanntschaft mit derselben öfters zu analogen Verwendungen führen wird.

St. Petersburg, im März 1882.

Ueber salpetersaures Zinn;

von

Rudolph Weber.

Bei dem Mischen und Verdichten des angefeuchteten Pulversatzes, für welchen Zweck sogen. Läuferwerke mit sehr wuchtigen Walzen dienen, treten bekanntlich oft Entzündungen ein.

Kurz nach einander erfolgte Entflammungen des Satzes auf den in der Königl. Pulverfabrik zu Spandau befindlichen Läuferwerken veranlassten eine eingehende Revision derselben, und diese führte zu der Wahrnehmung, dass das mit dem feuchten Pulversatze in Berührung kommende Zinnbleiloth der an den Walzen angebrachten bronzenen Abstreicher sehr stark angegriffen, zum Theil sogar verschwunden war, und dass die in den partiell entleerten Fugen vorhandene Masse beim Herausschaben mit einem Meissel funkensprühend sich entzündete.

Dieses merkwürdige Phänomen erweist die Möglichkeit der Entstehung eines Körpers aus den Pulvermaterialien und den Lothmetallen, welcher für den fabrikatorischen Betrieb verhängnissvoll werden kann. Dem Verfasser wurde der Auftrag ertheilt, sich dem Studium dieses Gegenstandes zu unterziehen, und verdankt derselbe dieser Anregung den Anlass zur Ausführung der nachstehend dargelegten Untersuchung.

Das geschilderte Verhalten dieses in den Löthfugen aufgefundenen Körpers legt in Erwägung der vorhandenen Stoffe den Gedanken nahe, dass derselbe aus einer bisher unbekannten Nitroverbindung bestehe, welche unter Mitwirkung der Feuchtigkeit aus den Gemengtheilen des Pulversatzes und den Lothmetallen sich bilde. In Anbetracht des Umstandes nun, dass die Bleisalze im Allgemeinen eine grössere Stabilität als die Verbindungen des Zinns besitzen, gewinnt die Vermuthung grössere Wahrscheinlichkeit, dass es sich hier um Zinnverbindungen handelt. So wurde der

Verfasser darauf geführt, zuerst der Frage über die Entstehung von leicht zersetzbaren Nitroverbindungen dieses Metalles näher zu treten und deren Isolirung anzustreben; und da die bisherigen Erfahrungen hierfür keinen Anhalt boten, so erschien es nöthig, eingehende Fundamentalversuche anzustellen.

Zuerst wurde die Einwirkung des feuchten Salpeters auf reines Zinn geprüft, dabei aber die Bildung eines explosiven Körpers nicht wahrgenommen. Mithin musste vermuthet werden, dass die fragliche Substanz unter Mitwirkung der ferneren Materialien zur Bildung gelange, dass möglicherweise durch einen complicirten Uebertragungsvorgang die von dem Kalisalpeter abgetrennte Salpetersäure im Status nascens zur Wirkung auf das Zinn kommend, explosive Körper bilden könne. Hiernach erschien es angezeigt, auch das Verhalten der wässrigen Salpetersäure in den Kreis dieser Untersuchung zu ziehen und näher, als es bisher geschehen, zu studiren.

Nach der von Proust schon vor vielen Jahren gemachten Beobachtung löst sich Zinn in Salpetersäure, ohne dass dabei eine Gasentwicklung eintritt, sobald diese Säure sehr verdünnt und kalt ist. Die so entstandene klare gelbe Lösung enthält salpetersaures Zinnoxydul neben salpetersaurem Ammoniak. Dieselbe trübt sich alsbald unter Abscheidung von Metazinnoxyd und zersetzt sich, wie es auch bei in anderer Weise entstandenen Lösungen der Fall ist, sogleich bei gelindem Erwärmen.

Genauer, als diese Angaben es bekunden, ist der Vorgang nicht untersucht, insbesondere ist nicht ermittelt worden, wie gross die Mengen des Zinnoxyduls sind, welche bei der Reaction von Säuren verschiedener Concentration, sowie bei Variation der Temperatur entstehen.

Um hierüber einen Anhalt zu gewinnen, wurden gewogene Mengen fein zertheilten Zinns (Schabsel von bestem englischen Zinn, sowie von Stanniol, bekanntlich etwas Blei enthaltend) in Salpetersäure von verschiedener Concentration und Temperatur partieweise mit der Vorsicht eingetragen, dass bei der langsam stattfindenden Lösung eine Gas-

entwicklung nicht eintrat. Die Säuren befanden sich in Platinschälchen, welche entweder nur mit Wasser oder mit Eis, resp. mit Frostmischung erkaltet wurden. Die Menge des entstandenen Zinnoxyduls wurde durch Titriren mit Jodlösung in bekannter Weise ermittelt.

Es ergab sich dabei Folgendes:

Bei Anwendung einer Säure von 1,20 spec. Gew. und bei der Temperatur von 15° betrug die Menge des gebildeten Oxyduls von 0,790 Grm. Metall 0,444 Grm., also 56,2 %.

Desgl. bei der Abkühlung mit Eis von 0,667 Grm. Metall 0,365 Grm., also 54,7 %.

Desgl. bei Erkaltung auf — 15° von 0,680 Grm. Metall 0,337 Grm., also 49,6 %.

Bei Anwendung eines Gemisches aus dieser Säure mit dem gleichen Gewichtstheile Wasser und bei der Temperatur von 15° betrug die Menge des Oxyduls von 0,647 Grm. Metall 0,353 Grm., also 54,6 %.

Desgl. bei der Abkühlung mit Eis von 0,614 Grm. Metall 0,358 Grm., also 58,2 %.

Bei Anwendung eines Gemisches von 1 Thl. dieser Säure mit 2 Thln. Wasser und der Temperatur von 15° betrug sie von 0,443 Grm. Metall 0,223 Grm., also 50,4 %.

Die Auflösung ging in letzterem Falle nur sehr langsam vor sich.

Diese Versuche führen zu dem Ergebniss, dass bei der Einwirkung selbst conc. Salpetersäure circa die Hälfte des Zinns zu Oxydulsalz aufgelöst werden kann, auch wenn die Abkühlung nur eine sehr mässige ist, und dass sowohl eine namhaft stärkere Abkühlung, als auch eine erhebliche Verdünnung der Säure die Oxydulbildung nicht in dem vermutheten Maasse begünstigen.

Die bisher angestellten Versuche, das salpetersaure Zinnoxydul im isolirten Zustande zu erhalten, scheiterten an der leichten Zersetzbarkeit der Lösungen, denn bekanntlich tritt bei einem gewissen Concentrationsgrade derselben, selbst beim Abdampfen im Vacuum, eine Entmischung unter Entwicklung grosser Mengen nitröser Dämpfe plötzlich ein.

Es ist dem Verfasser geglückt, dieses Salz durch starke Erkaltung einer wässrigen Lösung krystallisirt zu erhalten. Dabei ist folgendermaassen operirt worden: In reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. (ca. 29 % Anhydrid

enthaltend) wurde frisch bereitetes, braunes, feuchtes Zinnoxydul eingetragen, welches frei von beigemischtem Oxyd und zwar in der Weise bereitet war, dass eine Lösung von Zinnchlorür, nachdem dieselbe mit einer reichlichen Menge von Zinn gekocht worden, in eine Lösung von kohlensaurem Natron filtrirt, darauf erhitzt und der alsbald sich bräunende Niederschlag mit ausgekochtem Wasser sorgfältig ausgesüsst worden ist. Zur Bereitung der Auflösung wurde eine geräumige, mit Eiswasser gekühlte Platinschale verwendet. Das Oxydul löst sich in der Säure leicht auf, und die Flüssigkeit bleibt klar, bis das Stadium der Sättigung erreicht ist; eine eintretende Trübung kündigt dasselbe an.

Aus vorher angestellten Versuchen, deren ziffermässiger Beleg bei dieser Mittheilung wohl entbehrlich sein dürfte, ergab sich nun, dass dieses Stadium dann eintritt, wenn die Mengen der Säure und des Oxyds (auf den Zustand von Anhydrid berechnet) dem Zahlenverhältnisse N_2O_5 zu SnO entsprechen.

Als die so bereitete, in einem bedeckten Becherglase befindliche klare Lösung mit einer Kältemischung auf ca. -20^0 abgekühlt wurde, schieden sich, und zwar zuerst an der Glaswand, später auch im Innern der Flüssigkeit, reichliche Mengen von Krystallen ab, während ein namhaftes Quantum von Mutterlauge verblieb.

Diese Krystalle sind wasserklare, dünne, dem chlorsauren Kali ähnlich gestaltete Blättchen. Sie lassen sich von der Mutterlauge nicht wohl vollständig trennen, da sie beim Herausnehmen aus der kalten Flüssigkeit sehr schnell schmelzen. Das durch Zerfliessen gebildete Liquidum zeigt vollständig die Eigenschaften der primären Lösung des Metallsalzes.

Die Zusammensetzung wurde folgendermaassen ermittelt: Um den Gehalt an Zinn festzustellen, wurde eine gewogene Menge der Krystalle in einen geräumigen Porzellantiegel gebracht und sehr vorsichtig starke Salpetersäure, tropfenweise am Rande des Tiegels herabgleitend, zugefügt. Dieselbe bewirkte zwar eine sehr heftige, aber doch auf die

kleine Berührungsstelle beschränkte Reaction; Zersetzungen, an denen die ganze Masse zugleich theilnehmen müsste, könnten nicht gut ohne Verlust ausgeführt werden. Aus der Menge des durch Abtrocknen auf dem Wasserbade und durch darauf folgendes Glühen erzeugten Zinnoxyds wurde der Gehalt an Zinnoxydul berechnet. Es ergaben sich folgende Resultate:

Angewendete Substanz.	Zinnoxyd.	Zinnoxydul in Proc.
3,329	0,805	21,52
3,410	0,828	21,63
2,863	0,694	21,59

Der Gehalt an Salpetersäure, welcher bei der überaus grossen Zersetzlichkeit der Verbindung direct nicht ermittelt werden konnte, lässt sich aus dem Verhalten der Krystalle und der verbleibenden Mutterlaugen gegen feuchtes Zinnoxydul schliessen. Wie nämlich oben dargelegt worden, nimmt eine Lösung von Zinnoxydul in Salpetersäure feuchtes, braunes Oxydul nur in solcher Menge ohne Trübung auf, bis das Verhältniss $1\,N_2O_5$ zu $1\,SnO$ erreicht ist. Diesem Verhältnisse entsprach nun die Lösung vor der Krystallisation, und es zeigten ein gleiches Verhalten sowohl die zerschmolzenen Krystalle, als auch die verbliebene Mutterlauge. Dieses rechtfertigt die Annahme, dass das Verhältniss jener Theile auch bei den Krystallen obwaltet, deren Zusammensetzung unter dieser Voraussetzung der Formel:

$$SnN_2O_6 + 20\,H_2O$$

entspricht. Dieselbe erfordert:

SnO	22,00
N_2O_5	18,00
H_2O	60,00
	100,00

Neben diesem zerfliesslichen, sehr leicht zersetzbaren Salze besteht nun aber ein basisches Salz, welches von diesem wesentlich dadurch sich unterscheidet, dass es schwer auflöslich, leicht krystallisirbar und im trocknen Zustande haltbar ist. Dasselbe bildet sich unter verschiedenen Um-

ständen, welche auch bei der Fabrikation des Schiesspulvers zusammentreffen können, sobald sich an den zur Verwendung kommenden Apparaten Zinnloth befindet.

Zu der Auffindung dieses Salzes gab die Beobachtung Anlass, dass bei der Darstellung einer Auflösung von salpetersaurem Zinnoxydul ein Ueberschuss des braunen Oxyduls in Folge längerer Berührung mit der Lösung nach und nach in eine grauweisse, krystallinische, cohärente Masse übergegangen war, welche von der anhaftenden Feuchtigkeit leicht durch Austrocknen an der Luft befreit werden konnte. Das lufttrockne Salz liess sich, ohne dadurch eine Veränderung zu erleiden, bis fast zur Siedehitze des Wassers erwärmen; bei höherer Temperatur zersetzte es sich aber mit heftigem Knall.

Dieser langsam sich vollziehende Bildungsprocess des Salzes kann durch gelindes Erwärmen des Gemisches (auf 30°—35°) beschleunigt werden.

Das weisse Hydrooxydul wirkt in gleicher Weise auf die Lösung des Salpetersäuresalzes ein.

Das auf diese Art entstandene Salz schliesst leicht Reste von Oxydul ein. Im reinen Zustande lässt es sich erhalten, wenn zu einer frischen, sorgfältig bereiteten Lösung von salpetersaurem Zinnoxydul (erzeugt durch Lösen von frisch gefälltem, durchfeuchtetem, braunen Zinnoxydul in abgekühlter Salpetersäure von weniger als 1,20 spec. Gew.) eine Auflösung von kohlensaurem Natron unter Umrühren nach und nach, und zwar in einer zur totalen Ausfällung nicht ausreichenden Menge, gefügt wird. Der sehr feine krystallinische Niederschlag ist das basische Salz. Es ist zu empfehlen, denselben durch öfteres Umrühren mit der noch Zinnoxydulsalz enthaltenden Lösung in innige Berührung zu bringen, um kleinere Partien ev. beigemischten Hydrooxyduls zu beseitigen.

Der krystallinische Niederschlag ist in der Flüssigkeit, aus der er sich ausgeschieden hat, etwas auflöslich. Wird dieselbe bei einem mässigen Gehalte an Niederschlag, einem grösseren Bestande gelösten Oxydulsalzes gelinde, etwa auf

30°—35° erwärmt, so scheiden beim langsamen Erkalten etwas grössere Krystalle des basischen Salzes sich aus.

Das so dargestellte Salz ist schneeweiss. Im Vacuum lässt es sich (auf einer Unterlage von Fliesspapier) leicht völlig austrocknen und ist dann ein feinkörniges Aggregat von Krystallen, welche bei mässiger Vergrösserung als rechtwinklige Prismen mit Endflächen erscheinen. Durch Wasser wird es partiell zersetzt; der Luft während längerer Zeit ausgesetzt, oxydirt und verändert es sich nach und nach. Dasselbe erträgt eine Erwärmung bis gegen 100°; bei stärkerer, namentlich rasch gesteigerter Erhitzung erfolgt dann aber die Entmischung und zwar unter Feuererscheinung und heftigem Knall. Nitrose Dämpfe und fein zertheiltes, in der Luft sich verbreitendes Zinnoxyd treten als Zersetzungsprodukte auf. Auch durch Stoss und Reibung detonirt es heftig, und Vorsicht muss deshalb bei seiner Handhabung dringend empfohlen werden.

Das Salz krystallisirt wasserfrei; nicht der geringste Gewichtsverlust war erkennbar, als das im Vacuum ausgetrocknete Präparat während längerer Zeit auf 80° erwärmt wurde, und keine Ausscheidung von Wasser konnte bei vorsichtig eingeleiteter Zersetzung wahrgenommen werden.

Behufs der Analyse wurde eine im Vacuum völlig ausgetrocknete Partie des Salzes in einen geräumigen Porzellantiegel geschüttet, mit Wasser durchfeuchtet und durch tropfenweise vorsichtig zugefügte starke Salpetersäure zersetzt. Im Uebrigen wurde wie bei der Analyse des neutralen Salzes verfahren.

Dabei ergaben sich folgende Resultate:

Substanz.	Zinnoxyd.	Zinnoxydul in Proc.
0,935	0,757	72,12
0,825	0,668	72,13
0,954	0,850	72,77
1,123	0,915	72,51

Durch Titrirung mit Jodlösung wurde die Menge des Zinnoxyduls direct ermittelt und als Durchschnittswerth mehrerer Analysen rund 68 % erhalten.

Wegen der sehr leichten Zersetzbarkeit des Salzes, der so leicht erfolgenden Umsetzung des Oxyduls in Oxyd auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure, konnte keine der bekannten Methoden zur directen Ermittelung des Gehaltes an dieser Säure mit Erfolg angewendet werden. Zur Constatirung der aus den anderen Daten hervorgehenden Zusammensetzung wäre dieselbe erwünscht gewesen.

Die Analysen führen zu der Formel:

$$2\,SnO, N_2O_5 = Sn_2N_2O_7,$$

welche erfordert:

SnO	70,96
N_2O_5	29,04
	100,00

So bildet denn also das Zinnoxydul mit der Salpetersäure zwei Salze, welche hinsichtlich ihrer Stabilität ganz wesentlich von einander verschieden sind. Das gut krystallisirte, wasserfreie, basische Salz hat eine Ausnahmestellung in der Reihe der Metallsalze der Salpetersäure, insofern die Neutralsalze im Allgemeinen die stabilen, gut krystallisirenden sind, während die basischen, der Regel nach wasserhaltigen Salze leichter zersetzbar, schwieriger krystallisirbar zu sein pflegen.

Das basisch salpetersaure Zinnoxydul kann sich nun noch in anderer Weise bilden. So entsteht es, wenn Salpetersäure von mässiger Concentration (1,20 spec. Gew.) auf überschüssiges metallisches Zinn oder auf zinnreiche Bleilegirungen einwirkt. Verbreitet man vermittelst des bekannten Flüssigkeitszerstäubers Nebel solcher Säure über grössere Flächen von ausgewalztem Zinn oder zinnreichen Bleilegirungen, so entsteht eine an der Luft alsbald austrocknende graue, oxydische Schicht, welche sich wie das unreine basische Salz verhält, unter Funkensprühen abbrennt, durch Schlag detonirt. Beim Vorwalten der Säure entsteht dagegen das neutrale, durch Verdunsten der Lösung nicht fest werdende Salz.

Das basische Salz erzeugt sich auch durch Einwirkung des Zinns auf Metallnitrate, deren Radical durch das Zinn fällbar ist. Dahin gehören z. B. die Nitrate von Kupfer und

Silber. So lässt sich die Bildung dieser Zinnverbindung leicht beobachten, wenn man eine, und zwar nicht zu concentrirte Lösung von Kupfernitrat auf ein Stanniolblatt streicht, welches über eine Glasplatte gebreitet ist. Das Zinn verliert dann alsbald seinen Glanz und bedeckt sich mit einer grauen, metallisches Kupfer enthaltenden Schicht, in welche das Zinnblatt auch ganz übergehen kann. Diese an der Luft leicht austrocknende Masse brennt funkensprühend ab, explodirt beim plötzlichen Erhitzen, sowie durch Schlag und verhält sich wie ein an jenem basischen Salze reiches Gemenge.

Auch aus zinnreichen Bleilegirungen entstehen derartige Gemische.

Wenn das Nitrat vorwaltet, so kann sich, wie bei der freien Salpetersäure, auch das Neutralsalz des Zinns bilden, und daraus erklärt sich die schon vor vielen Jahren von Higgins[1]) beobachtete Erscheinung, dass Kupfernitrat auf Stanniol, womit es umhüllt worden, sehr heftig einwirkt, so dass dabei ein Funkensprühen eintreten kann.

Die aus dem Zinnlothe und dem feuchten Pulversatze sich bildende gefahrvolle Substanz hat den Charakter eines Gemisches, welches jenes basische Zinnnitrat, die stabilere Nitroverbindung, als wesentlichen Bestandtheil enthält.

Von dieser Annahme und zugleich von der Vermuthung ausgehend, dass bei dem Bildungsprocesse auch das mit dem Zinnlothe in Berührung stehende Broncemetall der Abstreicher, insbesondere das Kupfer, eine wesentliche Rolle spielen, dass unter den obwaltenden Bedingungen Kupfernitrat sich bilden könnte, wurde folgender Versuch angestellt: Ein Streifen Stanniol wurde mit einem angefeuchteten und feucht erhaltenen Gemenge von Salpeter und Schwefel umgeben und über dasselbe ein dünnes Kupferblech so gelegt, dass eine nur dünne Schicht jenes Gemisches zwischen den beiden Metallblättern sich befand. Das Kupferblech wurde mit jenem Gemenge überstreut und die Schale, worin sich das Ganze befand, mit einer Glasplatte bedeckt.

[1]) Gmelin's Handb. d. Chem. 3, 418.

Da trat, wie es zu erwarten war, nach kurzer Zeit eine Schwärzung des Kupferbleches ein; es verlor das Zinnblatt seinen Metallglanz, überzog sich mit einer grauen Schicht und ging zum Theil ganz in eine erdige, zerreibliche Masse über. Letztere war leicht entzündbar, brannte funkensprühend ab und verhielt sich ganz wie das auch in anderer Weise erzeugte, an basischem Zinnnitrat reiche Gemenge.

Die Entstehung des Zinnnitrats erklärt sich aus folgenden Vorgängen: Zuerst ist durch die Einwirkung des Schwefels auf das Kupfer, was der Augenschein bekundet, Schwefelkupfer entstanden, durch dessen erfahrungsmässig leicht erfolgende Oxydation schwefelsaures Kupfer sich gebildet und dieses unter Vermittelung der Feuchtigkeit mit dem Salpeter sich zu Nitrat umgesetzt hat. Die langsam entstehenden, immerhin geringen Mengen des salpetersauren Kupfers sind mit dem Zinn in Berührung gekommen und haben Anlass zur Bildung des basischen, in trocknem Zustande haltbaren Zinnnitrats gegeben. — So ist auf diesem Umwege das Zinn durch Reaction der ursprünglich im Salpeter gebundenen, dann in Kupfer übertragenen Säure in das durch Druck und Schlag entzündbare Nitrat verwandelt worden.

Diesen Vorgängen zufolge können Gefahrzustände bei der Pulverfabrikation dadurch entstehen, dass feuchter Pulversatz mit Zinnloth in Berührung kommt, welches an kupfernen oder bronzenen Apparat- oder Maschinentheilen haftet. Dringend ist es anzurathen, solches Loth an diesen Stellen zu vermeiden, statt dessen solche Theile durch Vernietung oder Verschraubung zu verbinden.

Dieselben Vorgänge regen die Frage an, ob nicht auch die zinnhaltigen Bronzen wegen ihres Gehaltes an Zinn (5 bis 10 %), ähnlich wie die Zinnlothe, zur Bildung dieser gefahrbringenden Nitrate Anlass geben können. Hierzu sei bemerkt, dass in der Praxis der Pulverfabrikation bisher keine Erscheinungen beobachtet, resp. bekannt geworden sind, aus denen ein Bedenken dagegen hergeleitet werden könnte. Es dürfte dies darauf beruhen, dass wegen des geringeren Zinngehaltes der Bronzen gegenüber den Lothen weniger Nitrat entsteht, und dass vor allen Dingen dieses sich nicht

an einzelnen Stellen, wie in jenen Löthfugen, anhäuft. Immerhin erscheint es wünschenswerth, dass die Fachmänner der Pulverindustrie diesen Gegenstand im Auge behalten.

Berlin, Technisches Laboratorium der technischen Hochschule, im Juni 1882.

Woran fehlt es den chemischen Laboratorien am meisten?

Vom hygieinischen Standpunkte beleuchtet

von

J. Bing.

Sieht der Hygieiniker in chemischen Arbeitsräumen sich näher um, so wird er — nur wenige Laboratorien ausgenommen — staunend gewahr werden, wie geringe Sorge man dort für Ventilation trägt und mit Recht es unbegreiflich finden, dass gerade der Chemiker, dem doch die Hygieine zum grössten Theile ihren Aufschwung verdankt, von der Wichtigkeit der Lufterneuerung in geschlossenen Räumen für die Gesundheit so gut wie keine Ahnung zu haben scheint.

Nun weiss ich sehr wohl, dass ein chemisches Laboratorium niemals ein Sanatorium oder „Quisisana" darstellen wird und dass die Luft in solchen Arbeitsräumen vom Gesundheitslehrer kaum je ganz tadellos gefunden werden dürfte, allein es ist bedauerlich, dass in Folge dessen so wenig geschieht, um diesen Uebelstand auf das möglichst geringste Maass zurückzuführen, worüber u. A. schon Kolbe[1]) klagte, indem er schrieb: „Es ist besonders für Laboratorien, wo so leicht Dämpfe und übelriechende Gase die Atmosphäre verderben, von grosser Wichtigkeit, dass die Arbeitsräume

[1]) Das neue chemische Laboratorium der Universität Leipzig. Leipzig 1868. S. 25.

gut ventilirt sind. Man hat diesem Punkte bis jetzt im Allgemeinen zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt; die Laboratorien sind zum Theil gar nicht, zum Theil sehr ungenügend ventilirt, woher es kommt, dass Viele meinen, es müsse in einem chemischen Laboratorium riechen und rauchen. Sind auch Gerüche und die Verbreitung von Dämpfen in den Laboratorien nie ganz zu beseitigen, so lässt sich beides doch, gewiss auch zum Gewinn für die Gesundheit, durch gute Ventilationsvorrichtungen bedeutend vermindern, und ich habe deshalb auf die Ventilation der Laboratoriumsräume ganz besondere Sorgfalt verwandt."

Wer der Ansicht ist, dass man sich schliesslich an Alles, also auch an schlechte Luft gewöhnen könne — auch Schreiber dieses huldigte eine Zeit lang diesem thörichten Glauben, bis er durch schwere Erkrankung eines Besseren belehrt wurde — begeht eine ähnliche Selbsttäuschung, wie jener biedere Bauer, welcher seinem Pferde das Essen abgewöhnen zu können meinte. Allerdings wird unser Geruchsorgan binnen Kurzem mit der schlechten Luft einen gewissen modus vivendi gefunden haben, welcher uns den Grad der Verunreinigung nicht mehr empfinden lässt; nichtsdestoweniger aber besteht ihre absolute Schädlichkeit nach wie vor weiter.

Glücklicherweise haben die Chemiker schon von Haus aus eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen krankmachende Einflüsse, denn dieser Stand recrutirt sich begreiflicherweise in der Regel aus den gesundesten Männern, namentlich was die Respirationsorgane anbelangt, allein es ist ganz und gar unrichtig, in diesem Umstande Immunität gegen die Gefährlichkeit der habituellen Einathmung verdorbener Luft erblicken zu wollen, wie dies ja auch in eclatanter Weise aus der Krankheits-Statistik jener Gewerbe hervorgeht, deren Arbeiter gleichfalls sich in schlechter Atmosphäre befinden und sich trotzdem nicht daran gewöhnen. So z. B. ist auch die beim Baue des Gotthard-Tunnels beobachtete Tunnelkrankheit auf ungenügenden Luftwechsel zurückzuführen; überhaupt trägt mangelhafte Ventilation, wie sich dies immer deutlicher herausstellt, die Hauptschuld an den vielen Gas- und Staubinhalationskrankheiten, deren Zahl

mit dem Aufschwunge der fabriksmässigen Industrie so colossal angewachsen ist. Thatsächlich hat man — um wenigstens ein Beispiel anzuführen — gefunden, dass Kohlenbergwerke, welche, um die stets drohende Gefahr des Austritts schlagender Wetter abzuwenden, besser ventilirt werden als Erzbergbaue, günstigere Morbilitäts- und Mortalitätsverhältnisse aufweisen als letztere, und der amerikanische Fachgelehrte Raymond wies in einem kürzlich gehaltenen Vortrage nach, dass wo den hygieinischen Rücksichten nach allen Richtungen genügt wird, die sanitären Verhältnisse der Bergleute denjenigen anderer Arbeiterklassen nicht nachstehen.

Leider fassen noch immer auch die meisten Chemiker die Ventilationsfrage mehr qualitativ als quantitativ auf; sie wollen nur Luftwechsel haben und sind zufrieden, wenn in ihrem Laboratorium eine Oeffnung vorhanden ist, durch welche Luft herein-, und eine andere, durch welche sie hinausgehen kann, und denken sich, das muss gut sein, das ist Ventilation. Untersucht man aber bei Berücksichtigung der Grösse des Luftbedürfnisses diese Einrichtungen auf ihre Leistungsfähigkeit, so wird die oft mit Stolz gezeigte Ventilation in den meisten Fällen als eine gar bettelhafte erscheinen.

Die Hygieine fordert durchschnittlich für gewöhnliche Wohnräume, wo also keinerlei mit Luftverunreinigung verbundene Gewerbe betrieben werden, pro Person und Stunde eine Zufuhr von 60 Cubikmeter frischer Luft, um deren Verschlechterung durch die menschlichen Athmungs- und Ausdünstungsprodukte einzuschränken, wobei von der nicht unerheblichen Luftverderbniss durch die Beleuchtungsmaterialien ganz abgesehen wird, und Morin[1]) giebt in seinem Ventilationsprogramm, dessen Zahlen von C. Lang[2]) noch für sehr gering erklärt werden, für ungesunde Werkstätten ein Lufterneuerungsbedürfniss von 100 Cubikmetern pro Kopf und Stunde; es ist daher gewiss nicht zu hoch gegriffen,

---

[1]) Annales d'hygiène publique **1861,** S. 444.
[2]) Ueber natürliche Ventilation. Stuttgart 1877. S. 37.

wenn ich in chemischen Laboratorien einen stündlichen Luftwechsel von 150 Cubikmetern für jede Person verlange, zumal einzelne Hygieiniker auch für gewöhnliche Verhältnisse mit 60 Cubikmetern nicht zufrieden sind; so begehrt De Chaumont[1]) 85, Grassi[2]) 100 und Sankey 106 Cubikmeter pro Kopf und Stunde.

Da ich aber sehr wohl weiss, dass grössere Anforderungen in der Praxis nicht selten den Erfolg haben, dass, wegen der Schwierigkeit jener zu genügen, gar nichts geschieht, und um der nicht geringen Indolenz in dieser Hinsicht entgegenzukommen, will ich Morin's obige Zahl, unter der Voraussetzung der grösstmöglichen Ausnutzung der einströmenden Luft, auch für chemische Arbeitsräume, wie dies in dem 1879 fertig gewordenen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen[3]) der Fall ist, als Minimum gelten lassen. Selbstverständlich muss aber jede nur halbwegs vermeidliche Verunreinigung der Atmosphäre mit peinlichster Sorgfalt verhütet werden; so sind nicht nur alle eine stärkere Gas-, Rauch- oder Staubentwicklung bedingenden Arbeiten, sondern auch sämmtliche Manipulationen mit Schwefelwasserstoff einschliesslich des Filtrirens der mit diesem giftigen Gase imprägnirten Flüssigkeiten, in einem besonderen, hierzu geeigneten Raume vorzunehmen, was allerdings geräumige Lokalitäten voraussetzt, die aber leider so vielen chemischen Instituten fehlen. Kolbe[4]), Pebal[5]) und Andere begünstigen die Anwendung von continuirlichen Schwefelwasserstoffentwicklungsapparaten, welche in der Regel im Souterrain aufgestellt werden, namentlich für grössere Laboratorien, schon deshalb als wesentlichen Fortschritt, weil hierdurch

---

[1]) Edinb. med. journ. **1867,** S. 1024.

[2]) Etude comparat. de deux syst. de chauffage et de ventilation. **1856,** S. 12.

[3]) M. Frémy. Encyclop. chimique. Paris 1882; I, 2. fascicule, introduction S. 17.

[4]) Das neue chemische Laboratorium der Universität Leipzig. Daselbst **1868,** S. 20.

[5]) Das chemische Institut der k. k. Universität Graz. Wien **1880,** S. 20.

das häufige Reinigen und Füllen der vielen Einzelapparate wegfällt, bei welchen Proceduren, trotz aller Vorsichtsmaassregeln, eine scheussliche Verpestung der Luft durch dieses ebenso stinkende als gesundheitsschädliche Gas, das aber bekanntermaassen bei analytischen Arbeiten beständig gebraucht wird, stattfindet. Ebenso ist es vom hygieinischen Gesichtspunkte aus zu loben, wenn namentlich in Schüler-Laboratorien die stark rauchenden, am meisten benutzten Reagentien (Salzsäure, Salpetersäure etc.) den Praktikanten auf deren Arbeitstischen in entsprechend verdünntem Zustande zur Verfügung gestellt werden, während die höchst concentrirten flüchtigen Säuren in einem besonderen gemeinschaftlichen Schranke aufgestellt und nur wirklich nothwendigen Falles benutzt werden; diese schon aus öconomischen Gründen empfehlenswerthe Maassregel paralysirt den allen Anfängern eigenen Fehler des verschwenderischen Gebrauchs der Reagentien und verhütet, dass diese äusserst irrespirablen Dämpfe, selbst wenn eine Flasche längere Zeit offen stehen gelassen werden sollte, was übrigens aus Vergessenheit ziemlich häufig vorkommt, binnen Kurzem so massenhaft sich der Luft beimischen.

Hier und da werden dann die Nebel so dick, dass man kaum etliche Schritte weit sehen kann, und wenn uns an einem solchen Tage, als wir noch Studenten waren, ein Freund im Laboratorium besuchte und seiner Verwunderung Ausdruck verlieh, wie man es in einer solchen Atmosphäre aushalten könne, da pflegten wir in merkwürdiger Verblendung und pochend auf unsere kernige Gesundheit und kräftige Constitution uns stolz in die Brust zu werfen und zu erwiedern: „Ja, das sind wir gewöhnt, das schadet uns gar nichts.“ Auch unser Freund schien sich mit zunehmender Dauer seines Besuches, wie er es befriedigt fand, an diese widerwärtige Stickluft, in welcher man Geruchs- und Athemorgan am liebsten ausser Thätigkeit setzen würde, zu „gewöhnen“, ähnlich wie Jemand das Ekelhafteste essen kann, wenn sein Geschmacksinn abgestumpft wird; er wird aber dann im Freien sicherlich wie ein der Gefangenschaft Entronnener aufgeathmet haben — abermals ein Zeichen,

dass es da drinnen nicht geheuer war. Dazu kommen noch die zahlreichen, theils zu chemischen Zwecken, theils nur zur Beleuchtung dienenden Gasflammen, welche in vielen Laboratorien an trüben Tagen schon aus diesem Grunde oft von früh bis Abend ununterbrochen brennen müssen und nicht allein eine bedeutende Menge Sauerstoff der Luft entziehen, sondern dieselbe stark mit Kohlensäure und anderen Verbrennungsprodukten (Schwefel- und Stickstoffverbindungen) überladen. Jeder Brenner des gebräuchlichen Kalibers braucht für sich allein schon 1,2 Cubikmeter frische Luft pro Stunde, weshalb die Gasflammen in mangelhaft ventilirten Räumen trübe und düster brennen (dessen Ursache man freilich immer nur in der angeblich schlechten Qualität des Leuchtgases finden will) und so sichtbare Zeichen der hochgradigen Luftverderbniss sind. Nicht zu übersehen ist auch die ebenso lästige als schädliche Ueberheizung geschlossener Räume durch diesen Beleuchtungsstoff, sowie der Umstand, dass derselbe bei starkem Gasdruck und ganz geöffnetem Hahne durch den angezündeten Brenner theilweise unverbrannt entweichen und die Luft vergiften kann. Alles das zusammengenommen stempelt das Laboratorium des Chemikers zu einer scheusslichen Luftkloake, aus welcher derselbe täglich seine Lungenkost bezieht, während die Natur ihm, wie jedem anderen Menschen, die frische, reine Atmosphäre als Lebenselement, als pabulum vitae, wie es schon der Altvater Hippokrates nennt, zugewiesen hat.

Eigenartig muss es den Hygieiniker anmuthen, dass gerade die Chemiker, mit deren Hilfe darnach gestrebt wird, die Nahrungsmittel in unverfälschtem Zustande zu erhalten, eine tadellose Beschaffenheit des allerwichtigsten Lebensmittels — der Athemspeise — nur als Nebensache zu betrachten scheinen. Die Physiologie lehrt dagegen, dass die Luft ein Nahrungsmittel par excellence ist, welches nicht nur den Stoffwechsel durch Erneuerung des Blutes vermittelt, sondern dem Körper selbst plastische Nahrung zuführt und ihm jene Spannkraft verleiht, die den Organismus belebt und erhält, und welches vermöge seiner hohen Bedeutung für die Erhaltung des menschlichen Lebens allen Speisen

und Getränken vorangestellt zu werden verdient, denn diese nehmen wir nur in grösseren Zwischenräumen, in einzelnen Mahlzeiten zu uns, Luft dagegen holen wir unaufhörlich, circa 16 Mal in der Minute, bei Tag und Nacht, wachend und schlafend. Wenn wir trotzdem dieser ersten Lebensfrage nicht die gehörige Aufmerksamkeit schenken, so ist wohl der Grund einerseits in der Unansehnlichkeit, mit der sich die Athmung ohne unser Zuthun vom Augenblick der Geburt an bis zu dem des Todes vollzieht, andererseits in dem Umstande zu suchen, dass man eben heutzutage leider gewöhnt ist, blos den Mitteln zum Leben nachzujagen, um dieses selbst vorzeitig einzubüssen.

So manche chemische Laboratorien sind in hygieinischer Beziehung gegenwärtig nicht viel besser daran, als die — durch Rembrandt auf seinen bewunderungswürdigen Gemälden so trefflich dargestellten — Arbeitsräume der Alchymisten; dazu kommt noch, dass dort in jener Zeit nicht mehr als ein bis zwei Personen thätig waren, während heute ohne Rücksicht auf das Athembedürfniss oft Mann an Mann zu stehen kommt.

Da wir schlechte Luft nicht wie eine ekle, zweifelhafte Speise zurückweisen dürfen und ausser Stande sind, selbst nur Minuten lang zu warten, bis uns eine bessere Lungenkost geboten wird, so müssen wir mit den 9000 Lit. Luft[1]), die jeder Erwachsene täglich einathmet, alle schädlichen Stoffe, die sie enthält, in unsere Lungen und Blut aufnehmen. Ueberhaupt sei hier zur Illustration der Wichtigkeit der Respiration in ihrer Beziehung zum Allgemeinbefinden, speciell zum Blut- und Nervenleben des Menschen in Erinnerung gebracht, dass ein volles Drittheil der gesammten Blutmasse beständig in unseren Lungenflügeln kreist, und dass jedes Blutkörperchen in etwa 23 Secunden die Runde durch den ganzen Körper macht, woraus hervorgeht, dass dasselbe in 24 Stunden nicht weniger als 8000 Mal die Lungen pas-

---

[1]) Pettenkofer. Beziehungen der Luft zu Kleidung, Wohnung und Boden. Braunschweig 1872, S. 5.

sirt und ebenso oft Gefahr läuft, statt mit guter Luft gespeist und belebt, von schlechter geschädigt und verdorben zu werden; treffend sagt daher in diesem Sinne Sonderegger[1]): „Nichts dringt so rasch und so tief zum Herzen, wie die Luft, die wir athmen.“ — Die Nerven wieder müssen gehörig von guten Säften umspült sein, wenn sie nicht zu „Verstimmung“ geneigt oder gar krank werden sollen, ihr Zustand hängt somit in hohem Grade von der Beschaffenheit der Blut- und Säftemischung ab. Schon aus diesen Andeutungen kann man ersehen, dass schlechte Luft nicht nur, wie man gewöhnlich meint, die Lunge, sondern den ganzen Organismus schädigt und zwar umsomehr, je länger die Einwirkung dauert, und je weniger die gegen die Athemdiätetik verübten Sünden durch gesunde Lebensweise im Allgemeinen und möglichst häufigen und anhaltenden Genuss der frischen, freien Atmosphäre im Besonderen ausgeglichen werden.

Die Schädlichkeit einer schlechten Athemluft beruht nicht allein auf einem geringeren Gehalt an Sauerstoff oder Ueberschuss an Kohlensäure, sondern vielmehr auf den daneben noch vorhandenen fremdartigen Beimengungen, wie dies Nowak und Seegen[2]), bezüglich der durch den Respirations- und Transpirationsprocess erzeugten organischen Effluvien, experimentell bewiesen haben, indem sie aus einem dicht schliessenden Apparate, der einem lebenden Thiere eine Zeit lang zum Aufenthalte diente, die Kohlensäure in der Menge, in welcher sie durch die Athmung erzeugt wurde, entfernten und den Sauerstoff im Maasse seines Verbrauchs ersetzten; nichtsdestoweniger musste aber die Luft im Apparate bald irrespirabel geworden sein, denn das Versuchsthier zeigte um so schwerere Krankheitssymptome, je länger die Beobachtung dauerte, bis es schliesslich zu Grunde ging. Es ist unschwer zu erkennen, dass dieser Märtyrer der Wissenschaft von den durch die Athmung und Ausdünstung erzeugten flüchtigen organischen Stoffen, deren giftige Natur schon

---

[1]) Vorposten der Gesundheitspflege etc. Berlin 1873, S. 48.

[2]) Pflüger's Archiv 1879, S. 347.

Hammond[1]) nachgewiesen hatte, getödtet wurde. Man hat diese organischen Effluvien chemisch näher zu bestimmen gesucht und gefunden, dass derartig verathmete Luft in Wasser aufgefangen, Silbernitratlösung und Uebermangansäure energisch reducirt; sie entwickelt beim Erhitzen Ammon und hinterlässt beim Glühen unter Abschluss von neuer Luft einen schwärzlichen Rückstand. Diese „Verathmungssubstanz" bedingt auch den für feine Nasen so unerträglichen Geruch „nach Menschen", welcher sowohl den Bewohnern überfüllter und mangelhaft ventilirter Räume, als auch den darin befindlichen Geräthen, Möbeln und anderen Einrichtungsstücken fast unvertilgbar anhaftet.

Eine weitere, nicht minder deletäre Wirkung äussert schlechte Luft dadurch, dass sie Trieb und Lust zum Athmen niederhält, in Folge dessen man sich mit der Zeit eine zu wenig intensive, die Blutbildung beeinträchtigende Respiration angewöhnt und die vielen nicht benutzten Lungenbläschen, deren Gesammtzahl gegen 600 Millionen beträgt, nach und nach ihre Functionsfähigkeit einbüssen, bis sie schliesslich kaum mehr im Stande sind, Schleim und eingedrungenen Staub, der nun als fremder Körper die Athmungswerkzeuge beständig reizt, prompt herauszubefördern. Endlich ist noch darauf aufmerksam zu machen, dass schlechte Luft die Geruchsnerven in hohem Grade abstumpft, also das Unterscheidungsvermögen für gute und schlechte Lungenspeise, so empfindlich es auch von Natur aus gewesen sein mag, vernichtet.

Erwägt man nun, dass der, auch durch zeitweilige Heizung (wenn diese von innen geschieht) vermehrte Luftwechsel, welcher durch das poröse Mauerwerk, durch Ritzen, Fugen und sonstige zufällige Oeffnungen ohne unser Zuthun vor sich geht, ganz unzureichend ist, und dass andauernde Lüftung durch geöffnete Fenster, abgesehen davon, dass diese Art der Ventilation, wie Schinz[2]) mit Recht hervorhebt,

---

[1]) A treatise on hygiene etc. Philadelphia 1863, S. 154.

[2]) Die Heizung und Ventilation in Fabriksgebäuden etc. Stuttgart 1861, S. 127.

nur ein (namentlich in der wärmeren Jahreszeit) höchst mangelhafter Nothbehelf ist, eine Reihe von Unzukömmlichkeiten mit sich bringen würde, so bedarf es nach alledem wohl keines besonderen Hinweises mehr auf die hygieinische Nothwendigkeit der ausgiebigen und anhaltenden Ventilation chemischer Laboratorien auf künstlichem Wege, um so weniger, als die Statistik den Werth guter Ventilationseinrichtungen schon längst glänzend bewiesen hat; so sei, um nur ein einziges Beispiel anzuführen, darauf hingewiesen, dass nach zuverlässigen Angaben[1]) die Sterblichkeit in Gefängnissen, wo einerseits für Lufterneuerung gesorgt war, andererseits solche vernachlässigt wurde, unter sonst gleichen Umständen im Verhältnisse von 3 : 10 steht.

Wird der Chemiker angesichts solcher Thatsachen die reichliche Beschaffung von frischer Luft noch immer als Luxus betrachten? Muss er nicht vielmehr erkennen, dass das Aushalten in und „Gewohntwerden" von schlechter Luft selbst dem stärksten und gesündesten Menschen nur auf Kosten langsamer, allmählich blut- und nerventödtender Schädigung des gesammten Organismus gelingt, welcher früher oder später Krankheit und Siechthum folgt.

Pettenkofer's Rath[2]): „Wenn ich einen Düngerhaufen im Zimmer habe, so thue ich viel gescheidter, diesen zu entfernen, anstatt das Zimmer stärker zu ventiliren," interpretire ich für chemische Laboratorien dahin, dass es viel vernünftiger ist, die Luft von vornherein vor Verunreinigung möglichst zu behüten, als hinterher ihre Folgen durch Ventilation ausgleichen zu wollen. Die Ausführung dieser bereits eingangs in ihren wesentlichsten Punkten angedeuteten Vorschrift nenne ich, da sie auf Fernhaltung luftverderbender Einflüsse gerichtet ist, negative Ventilation. Ihr gegenüber stelle ich die positive Ventilation, welche sonach nur die aus unvermeidlichen Gründen entstehende Luftverschlechterung einzuschränken hat, indem sie entweder für reichliche Zufuhr frischer Luft durch Pulsion, oder für geeignete Beseitigung der verdorbenen durch Aspiration sorgt. Die letztere Methode, weil mit dynamischen Mitteln wirkend, ist von schwankendem, von vielerlei Umständen abhängigem Erfolg und birgt die Gefahr in sich, dass die nachströmende Luft nicht von guter Beschaffenheit ist, während die erstere, weil zumeist der mechanischen Kräfte sich bedienend, das Bedürf-

---

[1]) Wolpert, Ventilation und Luftheizung. II. Aufl. Braunschweig 1880, S. 307. (I. Aufl. S. 142.)

[2]) Beziehungen der Luft zu Kleidung, Wohnung und Boden. Braunschweig 1872, S. 57.

niss andauernd und gleichmässig befriedigt und es immer ermöglicht, Luft von tadelloser Qualität herbeizuschaffen, weshalb ich für chemische Laboratorien, übereinstimmend mit Pebal[1]), im Allgemeinen der Pulsions-Ventilation den Vorzug gebe. Ueberdies kann auch eine Combination beider Principien in Anwendung kommen.

Es ist begreiflicherweise ganz und gar unmöglich, innerhalb der in diesem Aufsatze einzuhaltenden Grenzen auf eine weitere Besprechung der verschiedenen Ventilationssysteme oder gar der zahlreichen Mittel, deren sie sich bedienen, einzugehen, nur sei es mir an dieser Stelle gestattet, auf den vom Geh. Ober-Reg.-Rath Kind in Berlin vor kaum 2 Jahren erfundenen und daher in den Spezialwerken über Ventilation noch nicht beschriebenen transportablen Wasserstrahl-Ventilator „Aeolus" aufmerksam zu machen, da dieser Apparat aus einer Reihe von Gründen zur hygieinischen Verbesserung bereits bestehender, aber mangelhaft ventilirter Laboratorien vorzüglich geeignet erscheint. Seine Ausbildung kommt der des sog. Wassertrommelgebläses am nächsten, indem durch fein vertheilte Ausstrahlung von Druckwasser Luft einerseits in den Apparat hineingesaugt, andererseits aus demselben hinausgetrieben wird. Die höchst einfache Construction, sowie die Abwesenheit von irgendwelchen sonstigen Bewegungsmechanismen, gewährleistet eine dauernd gute, keinerlei Störung und Reparatur unterliegende Leistungsfähigkeit. Luft und Wasser gleichen ihre Temperatur beim Durchgang durch diesen Ventilationsapparat annähernd nach Maassgabe der Quantitäten beider Körper und ihrer spezifischen Wärme aus, wodurch im Winter eine Erwärmung und im Sommer eine nicht unerhebliche, sehr wohlthuende Abkühlung der pulsirten Luft bewirkt wird. Die letztere weist selbstverständlich eine hohe relative Feuchtigkeit auf, was als ein bedeutender Vortheil, welcher alle die vielen in Anwendung gekommenen Luftbefeuchtungsvorrichtungen überflüssig macht, geschätzt werden muss, während andererseits die etwaige Besorgniss, dass bei lang andauerndem Betrieb die Binnenluft unter Umständen eine das zuträgliche Maass überschreitende Feuchtigkeit annehmen könnte, durch die günstigen Ergebnisse, die man bei praktischer Anwendung dieser Ventilatoren erzielt hat, zerstreut wird. Das beste Zeugniss stellt in dieser Hinsicht das Verhalten der im grossen Saale des Berliner Haupt-Telegraphenamtes aufge-

---

[1]) Das chemische Institut der k. k. Universität Graz. Wien 1880, S. 10.

stellten zahlreichen feinen Apparate aus, an denen — wie ich einem Berichte[1]) über dieses Ventilationsprincip entnehme — „Merkmale überschüssiger Feuchtigkeit bis jetzt niemals zu beobachten gewesen sind."

Der „Aeolus" kann nicht nur abwechselnd mittelst Aspiration oder Pulsion ventiliren, sondern gestattet auch eine gleichzeitig combinirte Wirkungsweise; wird derselbe endlich in Thätigkeit gesetzt, ohne mit der Aussenluft in Verbindung zu stehen, so reinigt er die Binnenluft, indem diese von Staub, sowie allen in Wasser löslichen Dämpfen befreit wird, ähnlich wie die Natur die Atmosphäre im Freien zeitweilig durch Regenfall auswäscht.

Nicht selten begegnet man der irrigen Ansicht, dass eine ausreichende Ventilation chemischer Laboratorien Zugluft, vor welcher die guten Deutschen, mehr als jede andere Nation, eine heillose Angst haben, hervorrufen müsse. Wenn diese Meinung wirklich wahr wäre, so würde ich ihr entgegenhalten, dass schlechte Luft schon deshalb ein viel gefährlicherer Feind ist, als Zugluft, die doch nichts anderes als eine Form bewegter Luft darstellt, weil man sich an diese, wie das Beispiel der nackthalsigen Matrosen lehrt, gewöhnen kann, aber durchaus nicht an jene. Ein angesehener praktischer Arzt pflegte zu sagen: „Habe ich zu wählen zwischen schlechter und Zugluft, so ziehe ich letztere vor und meine Patienten befinden sich wohl dabei." Da ferner jedwede Luft niemals im Ruhezustande ist, sondern selbst bei scheinbar absoluter Windstille noch einen Weg von mindestens 0,5 Meter in der Sekunde zurücklegt, so hängt es nur von der Empfindlichkeit des Einzelnen ab, wenn er sie als bewegte wahrnimmt. Den Seemann lässt selbst die Brise, die ihm den Hut vom Kopfe bläst, unbesorgt, während die alte Jungfer schon Zug wittert, wenn sie nur eine Schublade oder Schrankthüre offen stehen sieht. So wie die Seeleute, die trotz ihres anstrengenden Dienstes in Wind und Wetter bekanntlich zu den gesundesten und kräftigsten Menschen gehören, sich an stark bewegte Luft gewöhnen, so sollte jeder um seine Gesundheit besorgte Chemiker sich durch möglichst häufiges und anhaltendes Verweilen in der freien Atmosphäre, eifrige Hautpflege etc. mit Fleiss abhärten, wie ja schon Hufeland[2]) sagt: „Das beste Mittel gegen Erkältung ist, sich täglich zu erkälten."

Uebrigens sei zur Beruhigung ängstlicher Gemüther

[1]) Deutsche Bauzeitung 1881, S. 147.
[2]) Makrobiotik. Wien 1832, V. Aufl., S. 231.



nochmals bemerkt, dass die Technik ausgiebigen Luftwechsel zu unterhalten versteht, ohne schädlichen „Zug“ zu schaffen, nur müssen die betreffenden Einrichtungen von vornherein gut dimensionirt und richtig angelegt sein, was freilich nicht ausnahmslos der Fall ist, so ergaben[1]) — um nur ein drastisches Beispiel anzuführen — 13 pCt. der Beobachtungen an einem, nebenbei bemerkt, höchst kostspieligen Ventilationssysteme, dass dasselbe gar nicht, und 57 pCt., dass es sogar umgekehrt wirke, dass der Apparat also zur Luftverschlechterung beitrage.

Eine ähnliche, der beabsichtigten Wirkung entgegengesetzte dürften schon Viele (besonders in der wärmeren Jahreszeit) an den Abzugschloten beobachtet haben, die bei einer gewissen Windrichtung, einfallendem Regen oder Sonnenschein gerne rauchen d. i. nach einwärts ziehen, welcher Uebelstand aber durch Verwendung der bewährten Wolpert-schen Schornsteinaufsätze („Rauch- und Luftsauger“ benannt) so gut wie ganz behoben werden kann.

Es ist eine beklagenswerthe Thatsache, dass der Chemiker in seinem unermüdlichen Arbeitseifer und äusserst regem Interesse an seiner Wissenschaft die Praxis des mens sana in corpore sano längst verlernt hat. Als grosser Fortschritt müsste es schon gepriesen werden, wenn er sein theuerstes Gut, die Gesundheit nur halb so sorgfältig schonen und vor schädlichen Einflüssen bewahren würde, wie etwa seine analytische Wage; er bedenkt nicht, dass diese leicht reparirt oder durch eine neue ersetzt werden kann, während jene, wenn es überhaupt noch möglich ist, nur mit den grössten Opfern an Geld, Zeit, Geduld etc. wiederhergestellt werden kann; er erwägt nicht, dass die geringfügigen Kosten der Ventilation eine unmerkliche Zinsabgabe bilden im Vergleich zu dem Kapitalsverluste, welchen die durch Ausserachtlassung dieser dringendsten aller hygieinischen Vorschriften herbeigeführte Abnahme der Widerstandsfähigkeit gegen krankmachende Potenzen darstellt, während jene Zinsen zu einem sicheren, unschätzbaren Reichthum anwachsen, nämlich zu dauernder Arbeitskraft und siechthumfreien Alter.

Wien, im Juni 1882.

[1]) Bayer. Kunst- und Gewerbe-Blatt 1866, S. 496.

Berichtigende Erklärung.

Es ist mir dieser Tage aus Wien (nicht eben artig, weil) anonym der erste Bogen des 58. Bandes der Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften, II. Abth. Juniheft 1868 unter Kreuzband zugesandt, auf dessen erster Seite mit Rothstift auf S. 16 hingewiesen war.

Auf dieser Seite 16 steht eine Notiz von Prof. Dr. L. Barth: „Ueber eine Verbindung von Phenol mit Kohlensäure."

Wennschon ich anonyme Sendungen unberücksichtigt zu lassen pflege, so mache ich hier eine Ausnahme, um den Lesern des Journals, anschliessend an die vor einigen Wochen von Arthur Klepl in Bd. 25, S. 464 veröffentlichte Notiz: „über eine lose Verbindung von Phenol mit Kohlensäure" nachträglich davon Kenntniss zu geben, dass, was Vielen entgangen sein wird, und was auch mir bis jetzt nicht bekannt war, die von Klepl beschriebenen Krystalle, welche eine lose Verbindung von Carbolsäure mit Kohlensäure sind, schon vor 14 Jahren von Prof. L. Barth beobachtet und beschrieben wurden, welchem danach die Priorität dieser Entdeckung gebührt.

Beide Mittheilungen unterscheiden sich nach ihrem Inhalte dadurch von einander, dass Prof. Barth die krystallisirte Verbindung des Phenols mit Kohlensäure durch Zusammenbringen beider in einem Natterer'schen, flüssige Kohlensäure enthaltenden Apparate, Klepl dieselbe durch Erhitzen von Salicylsäure und von Paraoxybenzoësäure in einer hermetisch verschlossenen Röhre dargestellt, und dass letzterer ausserdem dargethan hat, dass die Oxybenzoësäure durch gleiche Behandlung nicht verändert wird.

Wäre dem Herrn Klepl jene viel ältere Beobachtung des Herrn Prof. Barth bekannt gewesen, so würde er die Mittheilung der seinigen vielleicht unterlassen, jedenfalls auf jene frühere von Barth hingewiesen haben.

Leipzig, 22. Juli 1882. H. Kolbe.



Ueber einige neue der Hippursäure analog constituirte, synthetisch dargestellte Amidosäuren;

von

Theodor Curtius.

Vor geraumer Zeit (1860) hat Kolbe[1]) die Ansicht ausgesprochen, dass die Hippursäure als derjenige Abkömmling der Benzoësäure zu betrachten sei, welcher eines der fünf Wasserstoffatome des Phenyls durch „Amidoacetyl" $CH_2(NH_2)CO$, das Radical der Amidoessigsäure, substituirt enthalte, dass sie demnach als Amidoacetylbenzoësäure aufzufassen sei. Dieser Auffassung ist später die jetzt fast allgemein adoptirte Ansicht gegenübergestellt, dass die Hippursäure als Benzoylamidoessigsäure angesprochen werden müsse, weil sie synthetisch als Produkt der Einwirkung, einerseits eines amidoessigsauren Salzes auf Chlorbenzoyl (I) und andererseits der Monochloressigsäure auf Benzamid (II) entstehe:

$$\text{I. } CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\Ag\end{matrix}\right.COOH + C_6H_5CO.Cl = CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH + AgCl.$$

$$\text{II. } CH_2ClCOOH + C_6H_5CONH_2 = CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH + HCl.$$

Kolbe, welcher seine Auffassungsweise der Hippursäure als Amidoacetylbenzoësäure bis in die neueste Zeit aufrecht erhielt[2]), erachtete die bei jenen Processen entstehende Benzoylamidoessigsäure nur als isomer, nicht identisch mit der aus dem thierischen Organismus abge-

---

[1]) Ausführliches Lehrbuch d. org. Chem. Bd. II, S. 111 (1860).

[2]) Herr Prof. Dr. Kolbe hat mich ermächtigt, an dieser Stelle mitzutheilen, dass die auf den letzten Seiten des 2. Heftes seines kurzen Lehrbuchs der organ. Chem. unter „Hippursäure" gebrachten Angaben, auf Grund der Ergebnisse vorliegender Abhandlung, bei der Fortführung des Werkes eine theilweise Aenderung erfahren, resp. fortfallen und auf neuem Bogen ergänzt werden sollen. Die citirte Stelle kann deshalb nur von denjenigen eingesehen werden, welche bereits früher in den Besitz der ersten Hefte des genannten Lehrbuches gelangt sind.

schiedenen Amidoacetylbenzoësäure, der eigentlichen Hippursäure.

Die Veranlassung, die beiden künstlichen Darstellungsweisen der Hippursäure, vor allem die erstere derselben, von neuem einer Untersuchung zu unterziehen, lag hiernach nahe.

Dessaignes[1]) hat zuerst vor fünfundzwanzig Jahren eine Synthese der Hippursäure mitgetheilt, nachdem es ihm gelungen war, durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollzink und durch directes Erhitzen von Glycocoll und Benzoësäure im geschlossenen Rohre auf 160° ein Produkt zu erhalten, welches er auf Grund der Krystallform, des charakteristischen Geruches beim Verbrennen und der reichlichen Ammoniakentwicklung beim Erhitzen mit Kali, ferner durch die Bestimmung des Metallgehaltes des daraus dargestellten Silbersalzes als verschieden von Benzoësäure und mit den Eigenschaften der Hippursäure übereinstimmend erkannte. — Jazukowitsch[2]) veröffentlichte i. J. 1867 eine zweite Synthese der Hippursäure. Er erhielt, als er äquivalente Mengen von Monochloressigsäure und Benzamid im zugeschmolzenen Rohre drei bis vier Stunden auf 150° bis 160° erhitzte, einen Körper, dessen Kalksalz der Formel des hippursauren Kalkes entsprach, und welcher, aus diesem Salze wieder abgeschieden, die Zusammensetzung der Hippursäure ergab. — Beide Forscher betonen die nur äusserst geringe Ausbeute, welche ihre Versuche gaben, welche Dessaignes sogar nicht gestatteten, eine entscheidende Analyse — die charakteristischen Angaben über den Schmelzpunkt der Säure fehlen bei beiden — des gewonnenen Produktes auszuführen. Trotzdem sind die so interessanten Versuche über die künstliche Bildungsweise der Hippursäure niemals wiederholt, noch ist festgestellt, ob die künstlich erzeugten Hippursäuren mit der natürlichen wirklich identisch sind.

---

[1]) Dessaignes: Compt. rend. **37**, 251; Journ. pharm. [3] **32**, 44; Ann. Chem. Pharm. **87**, 225; Jahresber. d. Chem. **1857**, S. 367.

[2]) Jazukowitsch: Zeitschr. Chem. **1867**, S. 466; Bull. soc. chim. **8**, 361; Jahresber. d. Chem. **1867**, S. 430.

Herr Professor Kühn an der landwirthschaftlichen Versuchsstation zu Möckern hatte die Güte, in reichlicher Menge das Rohmaterial zu dieser Arbeit Herrn Prof. Kolbe zur Verfügung zu stellen, dessen Benutzung mir dieser in ausgiebigster Weise gestattete.

Zweckmässiges Verfahren zur Reinigung der rohen Hippursäure.

In der chemischen Literatur sind viele Methoden zur Reinigung der rohen Hippursäure beschrieben worden. Conrad[1]) hat einige derselben vor mehreren Jahren geprüft und zusammengestellt. Sie beruhen im Wesentlichen theils auf Reduction, theils auf Oxydation des an der rohen Hippursäure ausserordentlich hartnäckig haftenden rothen Pigmentes. Bis auf das zuerst von Dauber[2]) angewandte, einfache Mittel, den Farbstoff durch Zusatz von Chlorwasser zu zerstören, sind diese Methoden ziemlich umständlich und namentlich zur Erzielung einer guten Ausbeute in grossem Maassstabe deshalb wenig geeignet, weil die meisten derselben auf die alkalische Lösung der Säure Anwendung finden, wobei leicht ein Theil der Hippursäure chemisch verändert wird. Conrad hat festgestellt, dass bei der Zerstörung des Pigmentes durch Chlorwasser in saurer, wässriger Lösung der Hippursäure kein Stickstoff entzogen wird. — Um die hierzu erforderlichen grossen Mengen von Wasser zu vermeiden, wurden Versuche angestellt, ob Chlorgas, in eine siedende, wässrige Lösung von Hippursäure unmittelbar eingeleitet, eine wesentliche Veränderung derselben bewirke. Es zeigte sich, dass, während die Säure durch Chlor in alkalischer Lösung in kurzer Zeit glatt in Benzoylglycolsäure übergeführt wird, wie Gössmann[3]) zuerst gezeigt hat, dieselbe in saurer Lösung dadurch keine Umwandlung erleidet.

---

[1]) Conrad: Dies. Journ. [2] **15**, 242 ff.
[2]) Dauber: Ann. Chem. Pharm. **74**, 18.
[3]) Gössmann: Das. **99**, 181.

I. Versuch. 100 Grm. rohe Hippursäure wurden in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst und von dem beigemengten Schmutz abfiltrirt. In die siedende Flüssigkeit wurde so lange ein lebhafter Strom von Chlor eingeleitet, bis die tief braunrothe, ursprüngliche Farbe der Lösung apfelsinenroth geworden war. Hierauf wurde schnell abgekühlt, die alsbald in reichlicher Menge mit hellgelber Farbe ausgeschiedene Hippursäure auf einem Trichter über Glaswolle abgepresst und 3—4 Mal mit kaltem Wasser ausgewaschen. Mit Thierkohle gekocht und aus gesättigter Lösung umkrystallisirt, schied sich die Hippursäure rein in farblosen Nadeln ab, welche bei 187° [1]) schmolzen.

0,4215 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 14° und 750 Mm. 28,8 Ccm. N, entsprechend 0,03344 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet.	Gefunden.
C_9	= 60,33 %	—
H_9	= 5,03 „	—
N	= 7,82 „	7,93
O_3	= 26,82 „	—
	100,00	

II. Versuch. 100 Grm. rohe Hippursäure wurden ebenso behandelt; nur wurde so lange Chlor eingeleitet, bis die Flüssigkeit fast vollständig entfärbt war. Das mit sehr wenig Thierkohle umkrystallisirte Produkt bestand auch bei diesem Versuch aus reiner Hippursäure:

0,3752 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 754 Mm. 25,1 Ccm. N, entsprechend 0,02956 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet.	Gefunden.
C_9	= 60,33 %	—
H_9	= 5,03 „	—
N	= 7,82 „	7,88
O	= 26,82 „	—
	100,00	

Man kann daher Chlorgas als vorzügliches Mittel unmittelbar anwenden, um den die Hippursäure begleitenden

[1]) Die Schmelzpunkte sind sämmtlich corrigirt angegeben.

Farbstoff zu zerstören, ohne dass die Säure selbst eine Veränderung erleidet. Man muss aber, damit die Krystalle nicht nachdunkeln, dafür Sorge tragen, dass die entfärbten Lösungen sich möglichst schnell abkühlen und von dem ausgeschiedenen Produkt rasch abgegossen werden. Durch die Eigenschaft der Hippursäure, dass ihre Löslichkeit in der Nähe des Siedepunktes unverhältnissmässig zunimmt, so dass bei 60^0 der grösste Theil der in der Siedhitze gelösten Säure sich wieder ausscheidet, wird diese Methode wesentlich unterstützt.

Praktisch lässt sich dieses Verfahren, die Hippursäure zu reinigen, in folgender Weise ausführen:

Das sehr unreine, überaus widerlich riechende, schmutzig rothbraun gefärbte Rohprodukt, welches aus dem Harn von Pflanzenfressern durch Uebersättigen mit Salzsäure abgeschieden und dann getrocknet worden ist, vertheilt man in grosse steinerne Töpfe und setzt etwas weniger Wasser zu, als in der Siedehitze zur vollständigen Lösung erforderlich ist.

Mittelst Wasserdampf wird die Flüssigkeit zum Kochen gebracht, während man gleichzeitig einen starken Strom von Chlorgas so lange einleitet, bis an Stelle des ursprünglichen Geruches der des Chlors deutlich wahrnehmbar wird. Die Lösung wird heiss filtrirt, um den reichlich beigemengten Schmutz zu entfernen und aus der durch häufiges Umgiessen und Vertheilen in zahlreiche Gefässe schnell abgekühlten Flüssigkeit die Hippursäure als mehr oder weniger dunkelgelb gefärbtes Pulver gewonnen. Man presst dieses ab, wäscht es einige Male mit kaltem Wasser aus und wiederholt damit den ganzen Reinigungsprocess, wobei die aus den eingedampften Filtraten der ersten Operation, wenn auch in nur geringer Menge, gewonnene, aber durch das Eindampfen wieder dunkler gefärbte Säure gleich mit verarbeitet werden kann. Und zwar leitet man jetzt so lange Chlor ein, bis die Lösung hellgelb gefärbt erscheint. Aus dieser erhält man ein fast weisses Pulver, welches nach einmaligem Umkrystallisiren mit Thierkohle reine Hippursäure in langen, bei 187^0 schmelzenden Prismen liefert. Auf solche Weise wurden im Ganzen etwas mehr als 8 Kilogrm. Rohprodukt verarbeitet und daraus $5^1/_4$ Kgrm. chemisch reine

Hippursäure dargestellt, entsprechend einer Ausbeute von nahezu 63 %. Das Rohmaterial enthielt 65—70 % nicht entfärbte Hippursäure.

Verfahren zur Darstellung von Glycocoll aus Hippursäure.

Hippursäure zerfällt bekanntlich, wenn man sie mit Mineralsäuren kocht, in Benzoësäure und die entsprechende Verbindung der Säure mit Glycocoll. Trotzdem Dessaignes[1]), welcher auf diese Spaltung zuerst aufmerksam machte, bereits auch mittelst Schwefelsäure und Salpetersäure Hippursäure zersetzt hat und angiebt, dass man durch Neutralisiren der sauren Lösungen mit kohlensaurem Natron, kohlensaurem Blei oder kohlensaurem Kalk Glycocoll gewinnen könne, haben die Chemiker, welche sich nach ihm mit der Darstellung dieses Körpers beschäftigten, stets Salzsäure angewandt, um die Hippursäure in ihre Componenten zu zerlegen. Von den Neutralisationsmitteln: Ammoniak[2]), Bleioxydhydrat[3]), Silberoxyd[4]), welche man benutzte, um die Säure fortzuschaffen, ist zur Erzielung einer guten Ausbeute an reinem Glycocoll nur das letztere anwendbar. Zur Darstellung des Glycocolls im grossen Maassstabe sind aber sehr bedeutende Mengen Silberoxyd erforderlich, wenn man ohne Zeitverlust arbeiten will.

Da es für meine Versuche erforderlich war, ein Salz der Amidoessigsäure zu gewinnen, welches, wenn man Benzoylchlorid darauf einwirken liess, ein möglichst unlösliches Metallchlorid gab, da ferner die Darstellung des Glycocollsilbers mit Schwierigkeiten verknüpft ist, so wurden Versuche angestellt, ob sich nicht durch unmittelbare Zerlegung von amidoessigsaurem Baryt mittelst schwefelsauren Thalliumoxyduls in wässriger Lösung das Thalliumsalz der Amidoessigsäure gewinnen liesse. Um das seit Horsford's

---

[1]) Dessaignes: Ann. Chem. Pharm. 58, 322.

[2]) Horsford: Das. 60, 1.

[3]) Heintz: Das. 122, 242.

[4]) Heintz: Das. 145, 218; Kraut u. Hartmann: das. 133, 100.

Untersuchungen[1]) bekannte Bariumsalz darzustellen, sollte Hippursäure mit Schwefelsäure zersetzt, nach Entfernung der Benzoësäure schwefelsaures Glycocoll mit Barythydrat gesättigt, und nach Abscheidung des schwefelsauren Baryts das in Lösung befindliche Glycocoll-Barium durch schwefelsaures Thalliumoxydul in schwefelsauren Baryt und Glycocoll-Thallium zerlegt werden. Man durfte erwarten, dass letzteres beim Eindampfen des Filtrates auskrystallisiren werde. — Der Process verläuft aber keineswegs nach diesen Voraussetzungen, sondern in der Weise, dass schwefelsaures Glycocoll, mit Barythydrat resp. Bariumcarbonat im Ueberschuss versetzt, nur schwefelsauren Baryt bildet, während die Amidoessigsäure sich nicht mit Barium zu einem Salze vereinigt, sondern sich beim Eindampfen unverändert ausscheidet, und die im Ueberschuss zugesetzten Bariumverbindungen in Lösung bleiben. Leitet man in diese heisse, klare Lösung, von deren reichlichem Gehalte an Barium man sich durch Versetzen einer Probe mit Schwefelsäure überzeugt hat, einen Strom von Kohlensäure und kocht nachher eine Zeitlang auf freiem Feuer, so scheiden sich nur geringe Mengen von kohlensaurem Baryt aus. Filtrirt man denselben ab, so lässt sich durch fortgesetztes Behandeln mit Kohlensäure keine Trübung der Flüssigkeit mehr erzielen. Trotzdem enthält dieselbe, wie man sich mittelst Schwefelsäure leicht überzeugen kann, beträchtliche Mengen von Barium. Beim Eindampfen scheidet sich, gleichviel ob sich Barythydrat oder Carbonat in Lösung befindet, stets nur reines Glycocoll aus, welches, in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure kaum mehr eine Trübung giebt und nach einmaligem Umkrystallisiren chemisch rein erhalten werden kann. Man dürfte annehmen, dass die zugesetzten Bariumverbindungen wenigstens in Lösung mit Amidoessigsäure Salze lieferten, wenn nicht eine solche Lösung, sobald man sie mit Alkohol versetzt, Gemische von Bariumverbindungen und Glycocoll fallen liesse, deren Verhältnisse sehr schwankend sind, und keinen Schluss auf die Existenz von Glycocoll-Barium, oder etwa einer Ver-

---

[1]) Horsford: Das. 60, 33.

bindung von Glycocoll mit kohlensaurem Baryt in wässriger Lösung gestatten. Nach einmaligem Umkrystallisiren eines derartigen, mit Alkohol ausgefällten Produktes aus Wasser scheidet sich nahezu reines Glycocoll aus.

I. Versuch. 0,6655 Grm. eines mit Alkohol ausgefällten, über Schwefelsäure getrockneten Produktes verloren beim Erhitzen über 100° nur 0,0012 Grm.; der Körper enthielt demnach kein Krystallwasser.

1,9255 Grm. des wasserfreien Produktes gaben 0,8563 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,5035 Grm. Ba oder **26,15** % Ba.

II. Versuch. 1,8548 Grm. eines zweiten, durch Alkohol ausgefällten Körpers, welcher ebenfalls wasserfrei war, gaben 0,7845 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,4613 Grm. Ba oder **24,86** % Ba.

III. Versuch. 1,4492 Grm. des sub I. bestimmten Produktes nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser gaben nur noch 0,0055 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,003233 Grm. Ba oder **0,2231** % Ba.

Der wasserfreie amidoessigsaure Baryt:

$$(CH_2 NH_2 COO)_2 Ba$$

enthält aber **48,07** % Ba, eine wasserfreie Verbindung von kohlensaurem Baryt mit Amidoessigsäure: $(CH_2 NH_2 COOH)_2 . CO_3 Ba$: **39,49** % Ba.

Der 26,15 % Barium enthaltende Körper wurde in wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von neutralem schwefelsaurem Thalliumoxydul so lange versetzt, bis kein schwefelsaurer Baryt mehr abgeschieden wurde. Da beim Eindampfen metallisches Thallium reducirt worden war, so wurde Alkohol zugesetzt, worauf sich reichliche Mengen eines weissen, krystallisirten Körpers ausschieden. Derselbe war aber nicht homogen und ergab nur 5,44 % Thallium, während das amidoessigsaure Thallium 73,28 % enthalten soll.

1,2015 Grm. des wasserfreien Körpers gaben 0,1060 Grm. TlJ, entsprechend 0,0654 Grm. Tl oder 5,445 % Tl.

Nach diesen Ergebnissen, dass sich Amidoessigsäure in wässriger Lösung mit starken Basen nicht zu Salzen vereinigt, gelang es mit Leichtigkeit, Glycocoll in grossen Mengen und von ausserordentlicher Reinheit und Schönheit der Formen darzustellen.

Während Hippursäure sich durch Kochen mit nur mässig concentrirter Salzsäure schon in kurzer Zeit vollständig zer-

setzt, wird von der sonst viel energischer wirkenden Schwefelsäure, wenn diese ziemlich verdünnt ist — 1 Thl. gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure auf 6 Thle. Wasser —, selbst nach 24 Stunden fortgesetztem Kochen nur etwa der vierte Theil der Hippursäure zerlegt. Man muss die Schwefelsäure daher in ziemlich concentrirtem Zustande anwenden. Am besten eignet sich eine solche, welche durch Vermischen von einem Theil Schwefelsäurehydrat mit zwei Theilen Wasser hergestellt ist. Man muss ferner Sorge tragen, eine genügende Menge Flüssigkeit anzuwenden, damit sich die Hippursäure darin beim Erhitzen vollständig lösen kann. Um ein Kilogramm Hippursäure zu zersetzen, sind nahezu 4 Kgrm. verdünnter Säure erforderlich. Die nach dem oben angegebenen Verfahren gereinigte Hippursäure wird damit 10 bis 12 Stdn. lang in einem grossen Kolben am Rückflusskühler gekocht. Bis zu 1250 Grm. Hippursäure wurden in einer Operation verarbeitet. Die Benzoësäure erscheint nach einigem Kochen in geschmolzenem Zustande als dunkler gefärbte Schicht auf der Oberfläche der wasserhellen, schwefelsauren Lösung. Man nimmt nach der angegebenen Zeit den Kolben vom Feuer und giesst den Inhalt sofort in eine grosse Schale vorsichtig aus, wobei durch die von der plötzlich erstarrenden Benzoësäure ausgegebene Wärme die ganze Menge der Flüssigkeit plötzlich in heftiges Sieden geräth. Nach 24stündigem Erkalten filtrirt man die Lösung von der ausgeschiedenen Benzoësäure ab, zerkleinert die letztere, presst sie über Glaswolle vollends ab und wäscht sie einige Male mit kaltem Wasser aus. Das Filtrat wird eingedampft und mit Aether zwei bis drei Mal geschüttelt, um die letzten Spuren von Benzoësäure zu entfernen. Letztere erhält man als reines, werthvolles Nebenprodukt in berechneter Menge. Die Lösung des schwefelsauren Glycocolls wird sehr verdünnt, und am besten mit eisenfreiem Barythydrat oder Carbonat möglichst genau neutralisirt. Je eisenfreier die Bariumverbindung ist, desto weniger erscheinen die Mutterlaugen nach dem Concentriren der Glycocolllösungen roth gefärbt. Man lässt die grosse Menge von schwefelsaurem Baryt sich zu Boden setzen, giesst die klare Lösung ab und decantirt den

Niederschlag noch einige Male mit kochendem Wasser. Dann wird er abgepresst und noch wiederholt mit kochendem Wasser ausgewaschen, um möglichst wenig Glycocoll zu verlieren. Das Filtrat wird concentrirt, und für den Fall, dass man von dem Neutralisationsmittel einen grossen Ueberschuss zugesetzt hat, wird durch Einleiten von Kohlensäure in die heisse Lösung und Kochen noch ein Theil des Bariums als kohlensaurer Baryt niedergeschlagen. Weitaus der grösste Theil bleibt allerdings, wie schon oben bemerkt, in Lösung. Nach nochmaligem Filtriren der wieder concentrirten Flüssigkeit scheidet sich reine Amidoessigsäure bei weiterem Eindampfen in grossen, wasserhellen Krystallen ab. — In Ermangelung von Barythydrat oder Carbonat kann man das schwefelsaure Glycocoll auch recht gut mit gewöhnlicher Schlemmkreide neutralisiren. Man wäscht den schwefelsauren Kalk mit kochendem Wasser sorgfältig aus und versetzt das Filtrat mit wenig Barythydrat, um die Schwefelsäure des in Lösung gegangenen Gypses zu binden. Dann leitet man Kohlensäure ein, kocht, filtrirt ab und kann nun noch so lange reine Oxalsäure zufügen, bis kein oxalsaurer Kalk mehr gefällt wird. Aus dem Filtrat erhält man ebenfalls sehr reines Glycocoll. — Die Lösung wird zweckmässig jedesmal so lange eingedampft, bis sich Krystalle an der Oberfläche schon in der Wärme auszuscheiden beginnen, und dann 24 Stunden langsam erkalten gelassen. Der Boden und die Wände der Schale sind dann mit dicken Krystallkrusten bedeckt. Man giesst die Mutterlauge ab und lässt von Neuem so oft auskrystallisiren, als noch Glycocoll ausgeschieden wird. Erst in den allerletzten Portionen, bei Anwendung von gewöhnlicher Schlemmkreide allerdings schon früher, erscheint die Amidoessigsäure gelb gefärbt. Man muss die zuletzt erhaltenen Mengen dann noch einmal umkrystallisiren. Der Rest der Mutterlauge bildet einen rothen Syrup, welcher auf Zusatz von Schwefelsäure noch beträchtliche Mengen von Baryt- resp. Kalksalz ausscheidet. Bei Anwendung reiner Materialien liefert dieses Verfahren bis zu 90 Procent der berechneten Ausbeute an chemisch reinem Glycocoll.

0,2164 Grm. bei 120° getrocknetes Glycocoll gaben, mit CuO verbrannt, bei 13,2° und 763 Mm. 34,2 Ccm. N, entsprechend 0,04057 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2811 Grm. bei 120° getrocknetes Glycocoll gaben, mit CuO verbrannt, 0,3313 Grm. CO_2 und 0,1720 Grm. H_2O, entsprechend 0,09035 Grm. C und 0,0191 Grm. H.

		Berechnet.			Gefunden.
C_2	=	24	32,00 %	C	32,14
H_5	=	5	6,67 „	H	6,79
N	=	14	18,67 „	N	18,75
O_2	=	32	42,66 „	O	rest. 42,32
		75	100,00		100,00

Weitere Beiträge zur Kenntniss der Amidoessigsäure.

Das nach dieser Methode dargestellte Glycocoll zeichnet sich durch besonders schön ausgebildete Krystallformen aus. — Dampft man eine Lösung von Glycocoll in Wasser bis zu dem Punkte ein, wo die Krystallisation in der Wärme an der Oberfläche beginnt, mischt hierauf so viel Wasser zu, als etwa einem Achtel des ganzen Volumens Flüssigkeit entspricht, und lässt möglichst langsam erkalten, so findet sich nach 24 Stunden der Boden der Schale mit farblosen, meist einzeln liegenden Krystallen bedeckt, welche nach wenigen Tagen eine Länge und Breite von oft mehreren Centimetern erreichen. Nach den Messungen, welche Schabus[1]) und Keferstein[2]) an Glycocollkrystallen anstellten, gehören die Formen dem monoklinen System an.

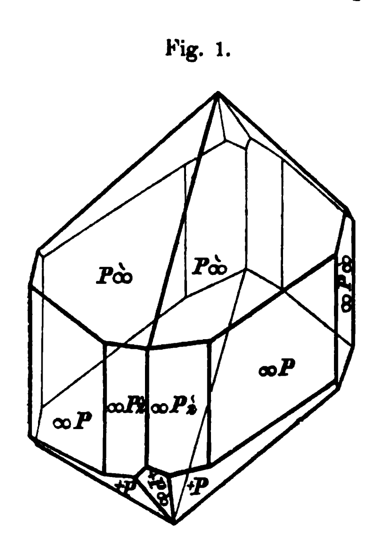
Der Typus der von mir dargestellten Krystalle ist gewöhnlich kurz, seltener lang säulenförmig. Die auf S. 156 abgebildete Figur vereinigt bis auf zahlreiche Prismenflächen, alle Flächen, welche daran beobachtet wurden. Prismenflächen treten zuweilen in solcher Menge auf, dass ihre

[1]) Schabus: Jahresber. d. Chem. 1854, S. 676; Preisschrift: Bestimmung von Krystallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugter Produkte von J. Schabus. Wien 1855.

[2]) Keferstein: Pogg. Ann. 99, 275.

Zone abgerundet und zartgestreift erscheint. Man findet ausnahmslos Andeutungen von +P, meistens nur in Gestalt einer undeutlichen Abrundung hinten oben und vorne unten.

Fig. 1.



Sind aber diese positiven Pyramidenflächen besser ausgebildet, so beobachtet man, dass ihre Polkante noch durch eine kleine Fläche abgestumpft ist, welche als +P$\acute{\infty}$, nicht als oP gedeutet werden muss, da die letzterem entsprechende Spaltbarkeit in einer der kleinen Fläche entgegengesetzten Richtung verläuft. Dieses Orthodoma liegt mit den positiven Pyramidenflächen nicht in einer Zone, sondern ist steiler als jene. Im Gegensatz zu diesen, meist nur undeutlich wahrnehmbaren Flächen, sind diejenigen des Klinodomas stets scharf und vorwiegend ausgebildet und zeigen ausgezeichneten Glasglanz.

Die Krystalle des Glycocolls sind nicht nur nach ∞P$\acute{\infty}$ sondern auch nach o P und ∞P$\acute{\infty}$, wenn auch nicht in dem Maasse vollkommen, wie nach der ersteren Richtung, deutlich spaltbar, so dass es ohne besondere Schwierigkeit gelingt, aus einem grösseren Krystalle ein von den drei Pinaköiden begrenztes Spaltungsstück herzustellen. Spaltungsstücke nach oP zeigen Fettglanz, solche nach der Symmetrieebene lebhaften Glasglanz. Die Spaltungsfläche nach ∞P$\acute{\infty}$ sieht etwas rissig aus und zeigt unter der Loupe Streifung entsprechend ∞P$\acute{\infty}$, der Richtung der vollkommensten Spaltbarkeit. Der Eigenthümlichkeit so mancher krystallisirter Körper aus dem Mineralreiche, dass selbst vollkommene Spaltungsrichtungen als selbstständige Flächen niemals, oder nur selten auftreten, entsprechen auch

die Krystalle der Amidoessigsäure. An 23 Individuen war von den 3 Pinakoïden nur einmal ∞P∞̀ als feine Linie ausgebildet. oP, welches Keferstein einmal als kleine, rauhe Fläche beobachtet hat, und ∞P∞̀ wurden niemals angetroffen.

Durch geringe Beimengungen von anorganischen Körpern wird der Habitus der Glycocollkrystalle ausserordentlich verändert. So bringen Spuren von Natron- oder Thalliumoxydulhydrat stets dieselbe, sehr gleichmässig ausgebildete Krystallform hervor, welche einem Rhomboëder — von den ungefähren Dimensionen des Calcit-Spaltungsrhomboëders — täuschend ähnlich erscheint. Ein kleiner Zusatz von Barythydrat oder kohlensaurem Baryt dagegen prägt den Krystallen einen vorwiegend langsäulenförmigen Typus auf, welcher so weit geht, dass fast zwei Zoll lange und dabei nur liniendicke, von einem Punkt aus divergirende Nadeln beobachtet werden können.

Dem von den oben genannten Forschern durch Messungen, festgestellten monosymmetrischen Charakter des Glycocolls entspricht auch das optische Verhalten der Krystalle. — Eine concentrirte Lösung von Amidoessigsäure dreht die Polarisationsebene nicht.

Ueber den Schmelzpunkt des Glycocolls finden sich selbst in den neuesten Lehrbüchern unrichtige Angaben. Ein Spaltungsstückchen reinsten Glycocolls bräunt sich im Schmelzröhrchen erst bei 228° und schmilzt zwischen 232° und 236° unter Gasentwicklung mit dunkler Purpurfarbe. Nach älteren Angaben[1]) schmilzt Glycocoll unter geringer Bräunung bei 170° und wird bei 190°[2]) theilweise verkohlt. Nach v. Gorup-Besanez[3]) schmilzt es bei 178° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur. Nach Beilstein[4]) schmilzt es zwischen 170° und 178° unter Zersetzung. Diese

---

[1]) Kolbe-von Meyer: Ausführl. Lehrbuch der organ. Chemie **1880,** S. 625.

[2]) Kolbe: Ausführl. Lehrbuch d. organ. Chem. **1854,** I, S. 664.

[3]) v. Gorup-Besanez: Lehrb. d. organ. Chem. **1876,** S. 221.

[4]) Beilstein: Handb. d. organ. Chem. **1881,** S. 290.

Zahlen beweisen, wie wenig reines Glycocoll die Chemiker früher in Händen gehabt haben.

Das specifische Gewicht der Amidoessigsäure beträgt 1,1607 als Mittel von 3 Bestimmungen.

Das Glycocoll sollte als Amidosäure die Rolle einer Säure und einer Base spielen können. Der basische Charakter ist aber vorwiegend stärker als der saure. Es vereinigt sich ausserordentlich leicht mit Säuren zu gut krystallisirenden Körpern und liefert ebenso mit Salzen der stärkeren Säuren wohl characterisirte Doppelverbindungen. Von den Salzen, welche das Glycocoll durch Vereinigung mit Schwermetallen liefert, ist das des Bleis[1])[3])[4])[5]), Cadmiums[2]), Kupfers[1])[3])[5]), Silbers[1])[4])[6]), Quecksilbers[2]), Zinks[2]) und Palladiums[7]) beschrieben worden. Von denjenigen der Alkalien und alkalischen Erden dagegen sind bis heute nur das Barium-[1]) und Kaliumsalz[1]) und zwar von Horsford, welchem wir die erste Kenntniss fast aller überhaupt dargestellten Verbindungen des Glycocolls mit Säuren, Basen und Salzen verdanken, in seiner umfangreichen Arbeit[1]): „Ueber Glycocoll (Leimzucker) und einige seiner Zersetzungsprodukte“ erwähnt worden, ohne jedoch einer Analyse unterworfen worden zu sein. Amidoessigsaurer Baryt scheidet sich nach seinen Angaben, wenn man Glycocoll mit Barythydrat zusammenreibt und den halb flüssig gewordenen Brei mit Wasser verdünnt, beim Stehen nach einiger Zeit aus dieser Lösung aus. Das entsprechende Kaliumsalz entsteht durch Auflösen von Glycocoll in verdünnter Kalilauge und krystallisirt nach dem Eindampfen in kleinen, zerfliesslichen Nadeln. Horsford constatirte nur, dass diese Verbindungen neben Glycocoll Barium resp. Kalium enthielten. Dieser Mangel an Belegen für die Existenz des amidoessigsauren

---

[1]) Horsford: Ann. Chem. Pharm. **60**, 1 u. f.
[2]) Dessaignes: Das. **82**, 235; Ann. Phys. Chim. [3] **34**, 143.
[3]) Mulder: Dies. Journ. **16**, 290; Ann. Chem. Pharm. **28**, 79.
[4]) Heintz: Ann. Chem. Pharm. **145**, 214.
[5]) Boussignault: Compt. rend. **7**, 493; Ann. Chem. Pharm. **28**, 80.
[6]) Kraut: Ann. Chem. Pharm. **182**, 172.
[7]) Drechsel: Dies. Journ. [2] **20**, 475.

Baryts resp. Kalis war die Veranlassung, auf Grund der bei der Darstellung des Glycocolls beobachteten Thatsachen von neuem durch Versuche zu ermitteln, ob die Amidoessigsäure wirklich nicht im Stande sei, ein Salz mit einer starken Base zu bilden.

Zur Darstellung des Bariumsalzes wurde eine heisse, concentrirte Lösung von Glycocoll in Wasser mit Barythydrat längere Zeit digerirt und hierauf einige Wochen sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit hatten sich feine Nadeln ausgeschieden, welche, nachdem die Flüssigkeit noch länger stehen geblieben und fast zur Trockne verdunstet war, einen harten, zusammenhängenden Krystallkuchen bildeten. Derselbe enthielt reichliche Mengen von Barium, hinterliess aber, nachdem er abgewaschen und in Wasser gelöst worden war, ein weisses, krystallinisches Pulver, welches beim Behandeln mit Salzsäure stark aufbrauste, und aus kohlensaurem Baryt — gebildet durch Aufnahme von Kohlensäure bei langem Stehen an der Luft — mit kaum wahrnehmbaren Spuren von organischer Substanz bestand. Die von diesem Rückstande abfiltrirte, alkalisch reagirende Lösung wurde stark eingedampft und liess beim Erkalten lange, weisse Nadeln auskrystallisiren, welche von der Mutterlauge getrennt und abgewaschen wurden. Die Lösung derselben in Wasser reagirte neutral, schmeckte rein süss und gab auf Zusatz von Schwefelsäure nur noch eine äusserst schwache Trübung von schwefelsaurem Baryt. Die Krystalle bestanden also aus fast reinem Glycocoll. Die Mutterlauge derselben, welche mit Schwefelsäure einen dichten Niederschlag lieferte, wurde von Neuem bis auf wenige Tropfen concentrirt, liess aber auch dann fast bariumfreies Glycocoll auskrystallisiren.

Unter den denkbar günstigsten Bedingungen für das Entstehen des amidoessigsauren Baryts wurde noch ein Versuch angestellt derart, dass äquivalente Mengen von fein gepulvertem Glycocoll und wasserhaltigem Barythydrat nach Horsford's Angabe[1]) zusammengerieben wurden. Die

---

[1]) Horsford: Ann. Chem. Pharm. **60**, 33.

trockne Masse wird nach wenigen Augenblicken unter ziemlich starker Abkühlung derartig flüssig, dass man sie mit Leichtigkeit filtriren kann. Auf dem Filter blieben nur Spuren von kohlensaurem Baryt zurück. Das wasserhelle Filtrat wurde sofort über Schwefelsäure in ein Vacuum gebracht und zwei Wochen sich selbst überlassen, worauf dasselbe zu einem farblosen, klebrigen Harz erstarrt war, ohne irgend welche Krystalle auszuscheiden. Dieses Harz wurde in kaltem Wasser gelöst und wieder in's Vacuum gebracht. Nach drei Wochen war die Masse auf's Neue fast vollkommen zur Trockne eingedunstet, ohne auch nur eine Spur krystallinischer Structur zu zeigen. Also auch auf diesem Wege lässt sich kein Bariumsalz der Amidoessigsäure gewinnen.

Ferner wurde eine concentrirte Lösung von Glycocoll in Wasser mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, und einige Tage im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen, worauf sich prachtvolle, den Dimensionen des Calcitrhomboëders ähnliche Krystalle ausschieden. Dieselben schmeckten nach dem Abwaschen rein süss und verflüchtigten sich auf dem Platinblech, ohne eine Spur von Rückstand zu hinterlassen, bestanden demnach aus reiner Amidoessigsäure. Aus der stark eingedampften Mutterlauge schieden sich nochmals ähnliche Krystalle von fast reinem Glycocoll aus, während die nunmehr von organischen Substanzen nahezu befreite Mutterlauge alles Natron enthielt. — Also auch mit Natrium vereinigt sich Glycocoll nicht zu einem Salze.

Eben so wenig gelang es, das Thalliumsalz der Amidoessigsäure darzustellen, dessen Existenz man gemäss der eigenthümlichen Stellung, welche das Thallium unter den Elementen einnimmt, wohl hätte erwarten dürfen.

Reines Thalliumoxydulhydrat wurde durch Auflösen von dünn gewalztem Thalliumblech in Wasser unter Zuleiten von kohlensäurefreier Luft hergestellt, und äquivalente Mengen von diesem Salz und von Glycocoll in wässriger Lösung allmählich eingedampft. Dabei schied sich ein körnig krystallinischer Niederschlag aus, welcher jedoch nur 41,5 % Thallium enthielt,

1,8216 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 1,228 Grm. TlJ, entsprechend 0,7577 Grm. Tl oder 41,59 % Tl,

während dem wasserfreien amidoessigsauren Thallium 73,28 % Tl zukommen, und welcher nach dem Umkrystallisiren wieder fast reines Glycocoll ausschied. Da beim Eindampfen etwas metallisches Thallium reducirt worden war, so wurde eine frisch bereitete Lösung, welche gleiche Aequivalente von Glycocoll und Thalliumoxydulhydrat enthielt, mehrere Monate im Vacuum über Schwefelsäure sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit fast vollkommen verdunstet, und prachtvolle, durchsichtige, etwa erbsengrosse Krystalle hatten sich in der schon bei den Untersuchungen über die Natriumverbindung der Amidoessigsäure erwähnten Rhomboëderform ausgeschieden. Sie lösten sich leicht in Wasser und reagirten, wie auch das constant zusammengesetzte Zink- und Silbersalz des Glycocolls, alkalisch, gaben aber mit Jodkalium in wässriger Lösung nur einen verhältnissmässig sehr geringen Niederschlag von Thalliumjodür. Eine Stickstoffbestimmung bewies, dass der Körper aus fast reinem Glycocoll bestand:

1,6750 Grm. der abgewaschenen und über SO_4H_2 getrockneten Krystalle verloren beim Erhitzen nur 0,0023 Grm.; der Körper enthielt demnach kein Krystallwasser.

0,6565 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 14° und 763 Mm. 102,3 Ccm. N, entsprechend 0,1209 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf C_2H_4NOTl:				Gefunden.	Berechnet auf $C_2H_5NO_2$:				Gef.
C_2	= 24	8,66 %	C	—	C_2	= 24	32,00 %	C	—
H_4	= 4	1,45 „	H	—	H_5	= 5	6,67 „	H	—
N	= 14	5,05 „	N	18,41	N	= 14	18,66 „	N	18,41
O_2	= 32	11,56 „	O	—	O_2	= 32	42,67 „	O	—
Tl	= 202,7	73,28 „	Tl	—					
	276,7	100,00				75	100,00		

Dass aus Lösungen von starken Basen, auch von Thalliumoxydulhydrat, in wässriger Amidoessigsäure durch Alkohol eben so wenig Salze von constanter Zusammensetzung ausgefällt werden, geht schon aus den auf S. 151 und 152 beschriebenen Versuchen hervor.

Interessant ist ferner noch das Verhalten des Zinkoxyds zur Amidoessigsäure. Dieses geht damit in der That eine constante, normale Verbindung: $\frac{CH_2NH_2COO}{CH_2NH_2COO}>Zn+H_2O$[1]) ein. Dieses Salz zerfällt aber schon auf Zusatz von Wasser leicht wieder in Zinkoxyd und Glycocoll. Bringt man eine Probe davon in ein Reagensröhrchen und fügt einige Tropfen kaltes Wasser hinzu, so löst sich das Salz vollkommen klar auf. Erwärmt man aber die Flüssigkeit, so wird zwischen 65° und 70° plötzlich eine bedeutende Menge Zinkoxyd ausgeschieden. Ein wenig freies Glycocoll zu der milchigen Flüssigkeit gesetzt, bewirkt, dass sich das Zinkoxyd alsbald wieder auflöst. Ebenso trübt sich eine klare Lösung von Glycocoll-Zink nicht im mindesten, selbst nicht bei anhaltendem Kochen, wenn man vorher ein kleines Körnchen freier Amidoessigsäure zugesetzt hat. Filtrirt man das ausgeschiedene Zinkoxyd ab, so wird das Filtrat durch lange fortgesetztes Erhitzen nicht mehr getrübt. Kohlensaures Natron bringt keinen Niederschlag unmittelbar darin hervor, selbst nicht, wenn man Salzsäure zugefügt hat, wohl aber, wenn man längere Zeit damit kocht. Leitet man dagegen Schwefelwasserstoff in die klare, neutrale Lösung, so entsteht sofort ein reichlicher Niederschlag von Schwefelzink. Ein Theil des amidoessigsauren Zinks bleibt also beim Kochen mit Wasser unverändert, oder, was nach der Neigung des Glycocolls, Doppelsalze zu bilden, noch wahrscheinlicher ist, das zuerst frei werdende Glycocoll verbindet sich mit dem noch übrigen, unversehrten Zinksalz und verleiht diesem dadurch Beständigkeit genug, um nicht mehr durch Kochen mit Wasser zersetzt zu werden:

$$2\,\frac{CH_2NH_2COO}{CH_2NH_2COO}>Zn + H_2O = \frac{CH_2NH_2COO}{CH_2NH_2COO}>Zn\,.\,(CH_2NH_2COOH)_2 + ZnO.$$

Ebenso wie durch Wasser wird auch durch Erhitzen des amidoessigsauren Zinks mit einer Lösung von kohlensaurem

[1]) Von Dessaignes zuerst dargestellt: Ann. Chem. Pharm. 82, 236.

Natron nur ein Theil des Metalls als kohlensaures Zink ausgefällt. Bei drei derartigen Versuchen, zum Zwecke der analytischen Bestimmung des Zinks, wurden um 2 % schwankende Resultate gefunden; und zwar liessen dieselben auf eine Verbindung schliessen, bestehend aus einem Molekül der freien Säure mit einem Molekül ihres Zinksalzes: $\begin{matrix} CH_2NH_2COO \\ CH_2NH_2COO \end{matrix}> Zn + CH_2NH_2COOH$, da gerade $^2/_3$ des in Wirklichkeit im Glycocoll-Zink enthaltenen Metalles durch Kochen mit kohlensaurem Natron ausgefällt werden.

Angewandt: (bei 100° getr.)	Gefunden:			Berechnet auf $(CH_2NH_2COO)_2Zn + C_2H_5NO_2$
Grm.	Grm.	Grm.	pCt.	pCt.
1,9756	0,5387 ZnO	0,4323 Zn	21,89 Zn	22,57 Zn
1,4529	0,4010 „	0,3218 „	22,14 „	22,57 „
1,0417	0,2612 Zn	0,2095 „	20,12 „	22,57 „

Die scheinbar vollkommen ausgefällte Flüssigkeit trübte sich selbst nach längerem Kochen nicht mehr, dagegen brachte Schwefelwasserstoff sofort einen reichlichen Niederschlag von Schwefelzink darin hervor. Dass aber dem amidoessigsauren Zink in der That die Zusammensetzung: $\begin{matrix} CH_2NH_2COO \\ CH_2NH_2COO \end{matrix}> Zn$ $+ H_2O$ [1]) zukommt, wurde dadurch bewiesen, dass, als eine neue Menge des Salzes mehrmals mit concentrirter Salpetersäure zur Trockne verdampft und in der angesäuerten, wässrigen Lösung des Rückstandes das Zink mit kohlensaurem Natron gefällt worden war, die auf obige Zusammensetzung berechnete Menge an Metall erhalten wurde.

Mit Leichtigkeit verbindet sich die Amidoessigsäure mit eigentlichen Schwermetallen; und zwar enthalten die bis jetzt bekannt gewordenen, hierhin gehörigen Salze des Glycocolls (s. S. 158) fast ausnahmslos solche Metalle, welche zu-

[1]) Alle bis heute untersuchten Salze der Amidoessigsäure krystallisiren, mit Ausnahme des Silbersalzes und des neuerdings von Drechsel (dies. Journ. [2] 20, 475) dargestellten Palladiumsalzes, mit 1 Mol. Krystallwasser.

gleich fähig sind, Wasserstoffatome des Ammoniaks zu ersetzen. Man hat daher schon früher die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Metalle im Glycocoll nicht Hydroxyl-, sondern Amid-Wasserstoff vertreten, und dass die dadurch entstehenden Körper nach Art der Metallamine constituirt seien. Diese Ansicht wird durch die im Vorigen beschriebenen Versuche, welche darlegen, dass Metalle der Alkalien und alkalischen Erden überhaupt nicht fähig sind, ein Wasserstoffatom der Amidoessigsäure zu ersetzen, wesentlich unterstützt.

Für die einfache Erklärung der Synthese der Hippursäure aus einem amidoessigsauren Salz und Chlorbenzoyl ist die Auffassung, dass gerade ein Amidwasserstoffatom in den Glycocollsalzen durch das betreffende Metall ersetzt ist, von grosser Bedeutung, da wir im entgegengesetzten Falle gezwungen sein würden, eine Umlagerung des Radicals der Benzoësäure anzunehmen. Die später zu erörternde, ganz analoge Bildungsweise einer Hippurylamidoessigsäure bedarf obiger Annahme in Bezug auf die Constitution der amidoessigsauren Salze fast noch mehr, denn die Hypothese, dass das weniger einfach zusammengesetzte Radical der Hippursäure, welches in jener Säure ein Amidwasserstoffatom vertritt, erst auf dem Wege der Umlagerung an seine Stelle gelangt, dürfte noch gezwungener erscheinen, als diejenige, welche zur Erklärung des analogen Vorganges bei der synthetischen Darstellung der Hippursäure erforderlich ist.

Verfahren zur Gewinnung von reinem amidoessigsaurem Silber.

Dessaignes[1]) hat sich bei Versuchen, Hippursäure synthetisch darzustellen, des Zinksalzes der Amidoessigsäure bedient. Indessen ist die Anwendung dieses Salzes, abgesehen davon, dass es im wasserfreien Zustande etwas hygroskopisch ist, wegen der ausserordentlichen Löslichkeit des Chlorzinks in Wasser und Alkohol, wenig geeignet. Da das Thalliumsalz des Glycocolls nicht dargestellt werden konnte,

[1]) Dessaignes: a. a. O.

so wurde nach einer zweckmässigen Methode gesucht, um grössere Mengen des wasserfrei krystallisirenden amidoessigsauren Silbers darzustellen. Heintz[1]) hat bereits auf die Schwierigkeiten aufmerksam gemacht, welche sich der Bereitung dieses Salzes entgegenstellen, Kraut[2]) hat später ein äusserst einfaches Verfahren ermittelt, um ein Silbersalz zu gewinnen, welches daneben 1—2 % freien Silbers enthält. Da dieser Ueberschuss aber leicht noch etwas grösser ist, — das Salz hinterliess beim Glühen 62 und 63,4 % Ag in zwei Versuchen, statt 59,3 % Ag — so wurde das ältere Verfahren von Heintz wieder aufgenommen. Dabei stellte sich heraus, dass nach Digeriren von Silberoxyd mit einer möglichst concentrirten, wässrigen Glycocolllösung im Ueberschuss, aus dem Filtrat sich allerdings nur eine sehr geringe Menge Silbersalz ausscheidet, während nach weiterem Eindampfen freie Amidoessigsäure auskrystallisirt, dass man aber aus der von dem auskrystallisirten Silbersalz abgegossenen Lösung durch wiederholtes Digeriren mit dem schon benutzten, überschüssigen Silberoxyd so lange neue Mengen von Glycocollsilber gewinnen kann, bis der Rest des noch nicht verbrauchten Silberoxyds vollständig zu Silber reducirt ist. Von dem noch unverändert gebliebenen Glycocoll erhält man nach dem Ausfällen des in Lösung befindlichen Silbers mit Schwefelwasserstoff fast 75 % zurück; nur etwa der vierte Theil geht durch Oxydation verloren.

Praktisch sind diese Erfahrungen in folgender Weise benutzt:

38 Grm. frisch gefälltes Silberoxyd werden in einer Schale mit einer concentrirten, wässrigen Glycocolllösung, welche 100 Grm. Amidoessigsäure enthält, übergossen, und die Flüssigkeit unter beständigem Umrühren eine Zeit lang bis nahe zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird durch ein Dampffilter vorsichtig in eine Krystallisirschale abgegossen, so dass das Silberoxyd möglichst zurückbleibt, und das Filtrat eine Stunde,

---

[1]) Heintz: Ann. Chem. Pharm. 145, 214.

[2]) Kraut: Das. 182, 172.

von kaltem Wasser umgeben, im Dunkeln abgekühlt. Nach dieser Zeit finden sich die Wände und der Boden der Schale mit einer Schicht kleiner Kryställchen von reinem Glycocollsilber bedeckt. Man giesst hierauf die Lösung in die Schale, welche das Silberoxyd enthält, zurück, wäscht das fest haftende Silbersalz dreimal mit kaltem Wasser ab und trocknet dasselbe erst langsam in der Schale auf dem Wasserbade, dann, nachdem man es herausgeschabt hat, bei 70° vollends. Die Krystallisirschale wird sofort zur Aufnahme neuer Mengen von Filtraten benutzt. Diesen Process wiederholt man unter Beibehaltung eines möglichst gleichen Volumens Flüssigkeit so oft, bis die Mengen an ausgeschiedenem Silbersalz, welche jedesmal nur 8—10 Grm. betragen, merklich abnehmen. Ist dieser Punkt, den man schon daran erkennen kann, dass sich kein Salz mehr in der Wärme, sofort nach dem Filtriren, ausscheidet, erreicht, so werden noch 38 Grm. Silberoxyd hinzugefügt, so dass im Ganzen zwei Aequivalente Glycocoll auf ein Aequivalent Silberoxyd zur Reaction gelangen — ein Verhältniss, welches für eine reichliche Ausbeute besonders günstig ist. Man wiederholt nun die Operationen, bis auch dieses Silberoxyd völlig aufgebraucht resp. zu Silber, welches als metallisch glänzender Spiegel den Boden der Schale und die Oberfläche der Flüssigkeit überzieht, reducirt ist. Setzt man von vorn herein zwei oder drei Portionen Silberoxyd und Glycocoll an, so kann man, ohne Unterbrechung arbeitend, in verhältnissmässig kurzer Zeit eine bedeutende Menge von ganz reinem amidoessigsaurem Silber gewinnen. — Das Salz scheidet sich in kleinen, durchsichtigen, klinobasischen Krystallen aus, bei denen der prismatische Habitus gewöhnlich sehr verkürzt ist. Doch wurden auch Täfelchen von derselben Zusammensetzung bis zu 8 Mm. Länge und 2 Mm. Breite erhalten. Am Lichte werden die Krystalle schnell grau und undurchsichtig. Eine Durchschnittsbestimmung des Silbergehaltes von 129 Grm. pulverisirtem und bei 70° getrocknetem amidoessigsaurem Silber ergab 59,30 % Ag (I); eine solche von 380 Grm. 58,83 % Ag (II), statt der berechneten Menge von 59,33 % Ag. Die oben beschriebenen, von den übrigen Krystallen

mechanisch getrennten, länglichen Blättchen hinterliessen beim Glühen 59,50 % Silber (III).

I. 0,9735 Grm. bei 70° getrocknetes Salz hinterliessen geglüht 0,5772 Grm. Ag = 59,30 % Ag; berechnet 59,33 %.

II. 1,4105 Grm. bei 70° getrocknetes Salz hinterliessen geglüht 0,8296 Grm. Ag = 58,88 % Ag; berechnet 59,33 %.

III. 0,0600 Grm. der bei 70° getrockneten Täfelchen hinterliessen geglüht 0,0357 Grm. = 59,50 % Ag; berechnet 59,33 %.

Das Silbersalz der Amidoessigsäure krystallisirt wasserfrei, ist nicht hygroskopisch, reagirt stark alkalisch, lässt sich, fein pulverisirt und getrocknet, unter Ausschluss des Lichtes beliebige Zeit ohne Veränderung aufbewahren und zersetzt sich erst über 100°. Diese Eigenschaften machten es zu den im Folgenden zu beschreibenden Versuchen, Hippursäure künstlich darzustellen, in hohem Grade geeignet.

Ueber die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber.[1])

Dessaignes[2]) hat auf drei Wegen Hippursäure synthetisch dargestellt: Erstens, indem er Glycocollzink mit Chlorbenzoyl im Rohre einschloss und auf 120° erhitzte. Zweitens, indem er beide Körper unter Luftabschluss lange Zeit sich selbst überliess. Drittens, indem er Benzoësäure und Glycocoll im zugeschmolzenen Rohre bei 160° auf einander einwirken liess.

Unter Benutzung des jedenfalls ungleich geeigneteren Silbersalzes der Amidoessigsäure gaben Versuche, bei denen jedesmal 5—6 Grm. Glycocollsilber zur Anwendung kamen, kaum Spuren einer in Aether wenig löslichen Säure. Die aus mehreren Versuchen gesammelte Menge derselben war auch zu gering, als dass sie gereinigt und als Hippursäure hätte bezeichnet werden können. Der weitaus grösste Theil des zu einem dunkel rothbraunen Harz erstarrten Röhreninhaltes besteht aus Benzoësäure. Wendet man statt des

[1]) Vergl. die vorläufige Mittheilung: „Ueber die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber“, dies. Journ. [2] 24, 239.

[2]) Dessaignes: a. a. O.



Glycocollsilbers freie Amidoessigsäure an, so ist die Ausbeute noch geringer.

Der Grund für diese minimale Ausbeute ist darin zu suchen, dass bereits der grösste Theil des Glycocollsilbers zersetzt ist, ehe das erst bei 198° siedende Benzoylchlorid zur Reaction gelangt. Man durfte daher bessere Resultate erwarten, wenn es gelang, ein indifferentes Medium zu finden, durch welches der Temperaturunterschied, innerhalb dessen die beiden Componenten der Hippursäure auf einander einwirken müssen, möglichst ausgeglichen wird.

Versuche, Aether dazu zu verwenden, ergaben, dass die Temperatur dadurch zu sehr herabgedrückt wurde, indem erst nach längerer Zeit überhaupt eine schwache Einwirkung erfolgte. Besser gelangen dieselben, als ein Gemisch von 1 Vol. Benzol und 2 Vol. Aether mit Chlorbenzoyl und Glycocollsilber zum Sieden erhitzt wurde, wobei die Masse sich unter reichlicher Abscheidung von Chlorsilber hellgelb färbte. Am besten jedoch eignet sich reines Benzol, um die Entstehung der synthetischen Hippursäure zu vermitteln.

Versetzt man das fein zerriebene, ganz trockne Silbersalz mit einer reichlichen Menge von wasserfreiem Benzol, in welchem es fast absolut unlöslich ist, und tropft so viel Chlorbenzoyl zu, als der einfache Process zur Bildung der Hippursäure:

$$CH_2N\begin{Bmatrix} H \\ Ag \end{Bmatrix}COOH + C_6H_5COCl = CH_2N\begin{Bmatrix} H \\ C_6H_5CO \end{Bmatrix}COOH + AgCl$$

erfordert, so tritt bei langsamem Erwärmen auf dem Wasserbade sehr bald eine ziemlich energische Reaction ein, durch welche sich das Glycocollsilber gelb bis dunkelbraun färbt. Digerirt man weiter, so geräth die Flüssigkeit in ruhiges Sieden und nach einigen Stunden beginnt sich Salzsäure zu entwickeln. Unterbricht man, sobald die letztere auftritt, den Process, so findet man, dass neben Chlorsilber Benzoësäure und ein Gemisch von drei stickstoffhaltigen Säuren entstanden ist. Man verdampft das unverändert gebliebene Benzol vollends, bringt die ganze Masse auf ein Filter und wäscht dieselbe so lange mit Aether aus, als noch Benzoësäure aufgelöst wird. Die übrigen Säuren sind in der Kälte

darin fast ganz unlöslich. Die letzteren werden getrocknet, fein pulverisirt und so lange mit Wasser, oder noch besser mit 30proc. Weingeist gekocht, bis der Rückstand aus reinem Chlorsilber besteht. Man dampft den dunkelroth gefärbten, alkoholischen Auszug stark ein, neutralisirt genau mit Natronlauge und versetzt die erkaltete, sehr concentrirte Flüssigkeit alsdann mit starker Salzsäure, bis dieselbe deutlich sauer reagirt. Ist noch Benzoësäure zugegen, so bildet sich sofort, wenn dieses nicht der Fall ist, aber oft erst nach mehreren Stunden ein gelber Niederschlag, dessen Erscheinen man durch heftiges Umrühren fast momentan herbeiführen kann, wobei dann unter Erwärmung die ganze Flüssigkeit zu einem dichten, gelben Brei erstarrt. Man saugt denselben möglichst gut ab und kocht die in viel Wasser wieder gelöste Masse so lange mit Thierkohle, bis die Lösung nur noch schwach gelblich gefärbt erscheint. Das eingedampfte Filtrat setzt nach dem Erkalten weisse, Spinneneiern sehr ähnliche Kügelchen ab, welche durch eine glänzende, halbdurchsichtige Haut mit einander verbunden sind. Im trocknen Zustande bilden dieselben eine weisse, körnig sich anfühlende Masse, welche stark sauer reagirt, in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem dagegen leichter löslich ist. Sie enthält kein Krystallwasser, ist nicht hygroskopisch und wird durch Kochen mit Wasser nicht nachweisbar verändert. Aus alkalischer Lösung wird der Körper durch Mineralsäuren in der Kälte unverändert wieder ausgefällt. Er schmilzt zwischen 170° und 190°, enthält kein Chlor, aber reichlich Stickstoff.

Dieses Produkt der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber ist ein Gemenge von drei stickstoffhaltigen, wohl charakterisirten Säuren, von welchen — sie mögen vor der Hand als (α)-, (β)- und (γ)-Säure unterschieden werden — die erste (α) ein, die zweite (β) zwei, die dritte (γ) drei Atome Stickstoff enthält.

I. Synthetische Hippursäure, $CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH$.

Die (α)-Säure, welche Dessaignes[1]) bereits auf den oben angeführten Wegen, und Jazukowitsch[2]) durch die Einwirkung von Monochloressigsäure auf Benzamid gewonnen hat, ist mit der aus dem thierischen Organismus abgeschiedenen Hippursäure vollkommen identisch. Sie bildet den Hauptgemengtheil des Produktes der eben beschriebenen Versuche. Durch tagelang fortgesetztes Extrahiren in fein vertheiltem, trocknem Zustande mit heissem Chloroform, worin die (β)- und (γ)-Säure geradezu unlöslich sind, die Hippursäure dagegen, wenn auch sehr schwierig, gelöst wird, gewinnt man reichliche Mengen dieser Säure. Nach dem Verdunsten des Chloroforms und Auflösen des Rückstandes in heissem Wasser krystallisirt sie beim Erkalten in den ihr eigenthümlichen Formen chemisch rein aus.

Zwei Analysen der auf diesem Wege gewonnenen, bisher noch nicht analysirten Säure ergaben die erwartete Zusammensetzung: $C_9H_9NO_3$.

I. 0,5805 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 1,2854 Grm. CO_2, entsprechend 0,3505 Grm. C und 0,2712 Grm. H_2O, entsprechend 0,03013 Grm. H.

0,3521 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 27° und 748 Mm. 25,6 Ccm. N, entsprechend 0,02777 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

II. 0,4786 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 1,0565 Grm. CO_2, entsprechend 0,2881 Grm. C, und 0,8217 Grm. H_2O, entsprechend 0,02463 Grm. H.

0,6524 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 24° und 751 Mm. 46,6 Ccm. N, entsprechend 0,0516 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet.				Gefunden.	
				I.	II.
C_9	=	108	60,33 % C	60,39	60,22
H_9	=	9	5,03 „ H	5,19	5,15
N	=	14	7,82 „ N	7,89	7,91
O_3	=	48	26,82 „ O	26,53 rest.	26,72 rest.
		179	100,00	100,00	100,00

[1]) Dessaignes: a. a. O.

[2]) Jazukowitsch: a. a. O.



Die synthetische Hippursäure besitzt genau denselben Schmelzpunkt, 187°, und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse in Wasser, absolutem oder verdünntem Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, welche die aus dem thierischen Organismus abgeschiedene Hippursäure hat. Ihr Kalksalz enthielt ebenfalls[1]) drei Moleküle Krystallwasser:

$$\begin{matrix} C_9H_8NO_3 \\ C_9H_8NO_3 \end{matrix} > Ca + 3\,H_2O.$$

2,1472 Grm. des über SO_4H_2 getrockneten Salzes gaben 0,2618 Grm. CaO, entsprechend 0,1869 Grm. Ca.

1,2821 Grm. des über SO_4H_2 getrockneten Salzes verloren bei 120° 0,1516 Grm. H_2O, entsprechend 11,82 % H_2O.

		Berechnet.			Gefunden.
C_{18}	=	216	48,00 %	C	—
H_{16}	=	16	3,56 „	H	—
N_2	=	28	6,22 „	N	—
O_6	=	96	21,33 „	O	—
Ca	=	40	8,89 „	Ca	8,71
$3\,H_2O$	=	54	12,00 „	H_2O	11,82
		450	100,00		

Durch langsames Auskrystallisiren gelang es, über 10 Cm. lange, farblose, rhombische Prismen darzustellen, welche dieselben Formen und ebenso starkes Lichtbrechungsvermögen, wie die thierische Hippursäure, aufwiesen. Die Eigenschaft der Hippursäure, selbst in geringsten Mengen bei langsamer Abkühlung aus wässrigen Lösungen oft nur in einem einzigen, das ganze Gefäss durchziehenden Prisma, oder in nur wenigen, zarten, von einem Punkt aus divergirenden, langen Nadeln zu krystallisiren, ist neben dem Schmelzpunkt für die Reinheit der Substanz besonders charakteristisch. Sie lässt wenige Milligramme Hippursäure mit grosser Sicherheit erkennen.

Gewinnung der (β)- und (γ)-Säure.

Die Menge der ausser Hippursäure entstehenden beiden Säuren ist verhältnissmässig gering, wenn man Chlorbenzoyl auf amidoessigsaures Silber im Sinne der Gleichung:

---

[1]) Schwarz: Ann. Chem. Pharm. 54, 42.

$$CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\Ag\end{matrix}\right\}COOH + C_6H_5COCl = CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH$$

einwirken lässt. Bringt man aber zwei Aequivalente Glycocollsilber mit einem Aequivalent Chlorbenzoyl zusammen und fügt erst später ein zweites Aequivalent des letzteren Körpers hinzu, so entstehen hauptsächlich die beiden anderen Säuren, Hippursäure dagegen in nur geringer Menge. Zweckmässig giesst man zunächst das Chlorbenzoyl auf das trockne Silbersalz und fügt hierauf erst Benzol hinzu, weil, wenn man das Chlorid vorher mit dem Benzol mischt, beim Erwärmen auf dem Wasserbade plötzlich eine so heftige Reaction eintritt, dass der ganze Inhalt des Gefässes herausgeschleudert wird. Mehr als 35—40 Grm. Silbersalz auf einmal anzuwenden, ist aber selbst dann misslich, wenn man das Benzol erst zuletzt zufügt, da auch unter beständigem Umschütteln und sehr langsamem Erwärmen bei ungefähr 70° plötzlich eine ziemlich energische Reaction eintritt. Sobald sich die ersten Dampfbläschen in der Flüssigkeit zeigen, empfiehlt es sich daher, das Wasserbad zu entfernen, lange umzuschütteln und erst später mit dem Erwärmen vorsichtig fortzufahren.

Diese Erfahrungen wurden nun in folgender Weise angewandt, um eine leidliche Ausbeute an reiner (β)- und (γ)-Säure zu erzielen.

40 Grm. sehr fein pulverisirtes, bei 80° getrocknetes Glycocollsilber wurden in eine wenig mehr als 400 Ccm. fassende Kochflasche gebracht, 15,5 Grm. reines Benzoylchlorid (198° Siedep.) zugetröpfelt und hierauf 150—200 Ccm. über Chlorcalcium getrocknetes, reines Benzol zugefügt. Der Hals des Kölbchens wird mit einem Stopfen verschlossen, durch welchen ein kurzes, weites, gebogenes Glasrohr führt, welches wieder durch einen Gummiring derart mit einem kleinen Rückflusskühler in Verbindung gebracht wird, dass der Kochflasche nach allen Seiten hin einige freie Bewegung gestattet ist, ohne dass der hermetisch schliessende Zusammenhang mit dem Kühler gelockert werden kann. Das andere Ende des letzteren wird mit einem nach unten gebogenen Glasrohr verbunden, dessen freies Ende in einen zwei bis drei Deci-

meter hoch mit Quecksilber gefüllten Cylinder taucht. Das Quecksilber giesst man ein, wenn die erste stürmische Reaction beendet, und die Flüssigkeit in gleichmässiges Kochen gerathen ist. Namentlich in den ersten Stadien der Reaction, wo sich die Masse anfangs gelb, dann dunkel braunroth färbt, muss man den Kolben gut umschütteln, da sich sonst am Boden ein fester Kuchen bildet, wodurch verhindert wird, dass alles amidoessigsaure Silber zur Wirkung kommt. Nachdem das Chlorbenzoyl verbraucht ist, wovon man sich durch den Geruch leicht überzeugen kann, werden nochmals 15,5 Grm. von dem Chlorid zugesetzt und nun direct, da keine Spur einer heftigen Reaction jetzt mehr erfolgt, so lange auf dem Wasserbade gekocht — vom Eintritt der ersten Reaction an gerechnet, nimmt die Operation etwa zwei Stunden in Anspruch —, bis Salzsäuregas, das Quecksilber verdrängend, zu entweichen beginnt. Die Einwirkung wird erfahrungsmässig nun als beendet betrachtet, da das Produkt reichliche Mengen der beiden Säuren enthält.

Man verfährt weiterhin ganz, wie schon bei der Gewinnung der künstlichen Hippursäure ausführlich angegeben wurde, nur empfiehlt es sich, da es hier auf die letztere nicht ankommt, das mit Thierkohle gereinigte, weisse, trockne Gemenge der drei Säuren zunächst mit absolutem, heissem Alkohol zu extrahiren, in welchem die (γ)-Säure fast unlöslich ist, die (β)- und (α)-Säure dagegen ziemlich leicht löslich sind. Zur Extraction eignet sich vortrefflich der auf folg. S. abgebildete, etwas veränderte Drechsel'sche Apparat, an welchem die sonst erforderliche Verbindung der beiden Haupttheile durch Kork oder Gummi sehr einfach vermieden ist.[1])

---

[1]) Durch diese Abänderung (s. die Abbildung auf folg. S.) wird ausserdem die Zerbrechlichkeit des Drechsel'schen Apparates wesentlich vermindert, indem das Auseinandernehmen desselben erleichtert ist. Die Neigung der Trichterwandung zur Senkrechten darf, wenn man eine vollkommene Extraction erzielen will, nicht mehr als 35° betragen. Das untere Gefäss soll, um schnelle Abkühlung der Dämpfe zu vermeiden, keinen langen Hals haben und recht flach sein. Das Ansatzstück *c* kann zur Noth fortbleiben, und *b* dafür einfach enger gemacht werden.

Die (γ)-Säure bleibt auf dem Filter zurück. Man erkennt ihre Reinheit leicht daran, dass eine Probe der getrockneten, weissen Masse bei 220° weder schmilzt, noch auch geschwärzt wird. In dem alkoholischen Auszug befindet sich ein Gemisch von (β)- und (α)-Säure, aber noch mit (γ)-Säure verunreinigt, da letztere sich gegen das angewandte Trennungsmittel nicht absolut indifferent verhält. Man verdampft den Alkohol bis auf ein kleines Volum, lässt mehrere Tage erkalten, um eine vollständige Ausscheidung der Säuren zu erzielen, filtrirt dieselben ab. und extrahirt von Neuem mit absolutem Alkohol, wobei wieder ein Theil reiner (γ)-Säure gewonnen wird. Nachdem man diese Operation etwa dreimal wiederholt hat, enthält das alkoholische Filtrat fast nur noch (α)- und (β)-Säure. Etwas (γ)-Säure bleibt immerhin mit den beiden anderen Säuren vereinigt. Während man die erstere leicht rein erhalten kann, ist es sehr schwierig, die (β)-Säure von der Hippursäure ganz zu trennen. Man extrahirt die wieder getrockneten, fein pulverisirten Körper tagelang mit entwässertem Chloroform, wodurch reichlich Hippursäure, dagegen sehr wenig (β)-Säure gelöst wird. Die erstere gewinnt man, wie schon oben angegeben wurde, durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein. Dagegen gelingt es nicht, die (β)-Säure, welche den Hauptbestandtheil der bei dem Process entstandenen Säuren ausmacht, mittelst Chloroform von den letzten Resten der Hippursäure zu befreien, indem schliesslich von beiden Säuren gleichviel in Lösung geht.

Fig 2.



Man kann auf zwei verschiedenen Wegen, die aber beide fast gleich mühsam sind, zum Ziel gelangen; entweder, indem man die möglichst lange mit Chloroform behandelten Säuren 20—30mal aus 30proc. Weingeist umkrystallisirt, in welchem die Hippursäure etwas leichter löslich ist, oder indem man durch fractionirtes Extrahiren mit absolutem Alkohol einen Theil der (β)-Säure rein gewinnt. Das erste Drittel des alkoholischen Extractes enthält (α)- und (β)-Säure, und zwar nahezu die ganze noch vorhandene Menge der ersteren; das zweite Drittel fast reine (β)-Säure; das letzte (β)-Säure mit den Resten der (γ)-Säure. Jedoch ist auch die in der zweiten Portion enthaltene (β)-Säure nicht absolut rein; sie muss noch einige Male aus Weingeist umkrystallisirt werden.

300 Grm. amidoessigsaures Silber gaben, in acht Operationen verarbeitet, 95 Grm. stickstoffhaltige Säuren. Aus diesem Gemisch wurden 15 Grm. reine (γ)-Säure und nebenbei ungefähr eben so viel Hippursäure isolirt. Von den 55 bis 60 Grm. (β)-Säure, welche darin enthalten waren, konnten aber nur etwa 35 Grm. rein dargestellt werden. Aus den übrig bleibenden 25 Grm. wurden keine reinen Produkte mehr gewonnen.

II. Hippurylamidoessigsäure,

$$CH_2N\left\{\begin{matrix} H \\ CH_2N\left\{\begin{matrix} H \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\}CO \end{matrix}\right\}COOH.$$

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure erlitt die Säure durch stundenlanges Erhitzen auf 160° keinen Gewichtsverlust; sie enthält demnach kein Krystallwasser.

0,2468 Grm. über SO_4H_2 getrocknete Substanz verloren nach dreistündigem Erhitzen auf 160° nur 0,0002 Grm.

I. 0,2599 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5353 Grm. CO_2, entsprechend 0,1460 Grm. C, und 0,1305 Grm. H_2O, entsprechend 0,0145 Grm. H.

0,4269 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 25° und 753 Mm. 46,2 Ccm. N, entsprechend 0,0509 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

II. 0,4233 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,8710 Grm. CO_2, entsprechend 0,2375 Grm. C, und 0,2005 Grm. H_2O, entsprechend 0,02228 Grm. H.

0,2510 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 22° und 757,5 Mm. 26,5 Ccm. N, entsprechend 0,02988 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

III. 0,2322 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4778 Grm. CO_2, entsprechend 0,1304 Grm. C, und 0,1097 Grm. H_2O, entsprechend 0,01219 Grm. H.

0,1694 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 13° und 760,5 Mm. 17,2 Ccm. N, entsprechend 0,0205 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet.					Gefunden.		
					I.	II.	III.
C_{11}	=	132	55,94 %	C	56,15	56,11	56,13
H_{12}	=	12	5,09 „	H	5,58	5,26	5,25
N_2	=	28	11,89 „	N	11,93	11,91	12,10
O_4	=	64	27,08 „	O	rest. 26,34	rest. 26,72	rest. 26,52
		236	100,00		100,00	100,00	100,00

Die Analysen ergaben demnach übereinstimmend die Zusammensetzung: $C_{11}H_{12}N_2O_4$.[1])

Man durfte erwarten, dass diese Säure sich stärkeren Säuren gegenüber ähnlich wie die Hippursäure verhalten würde, da sie mit dieser zugleich durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber hervorgegangen war.

In der That ergab sich, dass sie wie Hippursäure beim Kochen mit Mineralsäuren, oder auch mit wässrigen Alkalien in Benzoësäure und Glycocoll zerfällt, dass sie dabei aber, unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser, zwei Moleküle Glycocoll und ein Molekül Benzoësäure liefert, während Hippursäure nur ein Molekül Wasser aufnimmt, und sich in ein Molekül Glycocoll und ein Molekül Benzoësäure spaltet.

$$\underbrace{C_9H_9NO_3}_{\text{Hippursäure.}} + H_2O = CH_2NH_2COOH + C_6H_5COOH.$$

$$\underbrace{C_{11}H_{12}N_2O_4}_{(\beta)\text{-Säure.}} + 2\,H_2O = 2\,CH_2NH_2COOH + C_6H_5COOH.$$

Eine kleine Menge (β)-Säure wurde zu diesem Versuche

[1]) Bei organischen Verbrennungsanalysen habe ich für Kohlenstoff fast ausnahmslos 1—1½ Zehntel Procent mehr gefunden, als die Berechnung verlangt.

etwa eine halbe Stunde lang mit concentrirter Salzsäure gekocht. Nach dem Erkalten hatten sich blättrige Krystalle ausgeschieden, welche nach ihrem bei 121° liegenden Schmelzpunkte, ihrer leichten Löslichkeit in Aether und ihrem Sublimationsvermögen mit Sicherheit als Benzoësäure erkannt wurden. Dieselben wurden abfiltrirt, gut ausgewaschen, und das Filtrat unter Vermeidung jeden Verlustes wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ausgeschiedene Benzoësäure wurde in dem ätherischen Auszug gelöst. und der letztere in einem vorher gewogenen Krystallisirschälchen im Vacuum eingedunstet und vollständig getrocknet.

Das Gewicht der gefundenen Benzoësäure stimmte mit dem für die angewandte Menge berechneten sehr nahe überein. Das in Lösung gebliebene salzsaure Glycocoll wurde mehrmals mit Wasser zur Trockne verdampft, um überschüssige Salzsäure zu entfernen, endlich wieder in wenig Wasser gelöst und mit reinem Silberoxyd zerlegt. Aus dem dabei entstandenen Chlorsilber wurde die mit Glycocoll verbunden gewesene Salzsäure, unter Annahme der einfachen Formel: $CH_2NH_2COOH . HCl$[1]) für salzsaures Glycocoll, berechnet, das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff von dem gelöst gebliebenen Silberoxyd befreit, in einer gewogenen Schale zur Trockne verdampft, und der Rückstand als Glycocoll gewogen.

Von diesem Versuche konnte man, da die Zersetzung des salzsauren Glycocolls durch Silberoxyd keine völlig glatte, und namentlich längeres Digeriren in der Wärme, um die ausgeschiedenen Silberverbindungen sich vollkommen absetzen zu lassen, durchaus erforderlich ist, von vornherein für die Bestimmung des Glycocolls kein genaues Resultat erwarten. Indessen darf dasselbe, zumal da die Benzoësäure, welche bei dem beschriebenen Verfahren keiner Zersetzung unterworfen ist, genauer bestimmt werden konnte, für den Beweis, dass sich 2 Mol. Glycocoll und 1 Mol. Benzoësäure bei der

---

[1]) Nach Horsford (a. a. O.) ist die Amidoessigsäure befähigt, mit Salzsäure mehrere Verbindungen einzugehen.

Zerlegung der Säure $C_{11}H_{12}N_2O_4$ durch Kochen mit Salzsäure bilden, vollkommen genügen.

Angewandt.	Gefunden.	Berechnet.
0,447 Grm. (β)-Säure lieferten nach dem Kochen mit conc. Salzsäure:	0,2256 Grm. Benzoësäure.	0,2299 Grm.
	0,4929 Grm. AgCl, entsprech. 0,1254 Grm. Salzsäure.	0,1376 „
	0,3299 Grm. Glycocoll.	0,2836 „

Durch Kochen mit Wasser erleidet die (β)-Säure ebenso wenig wie die Hippursäure Zersetzung. Auch nachdem sie mit Wasser im Rohre eingeschlossen und auf 180° erhitzt worden war — oberhalb dieser Temperatur sprangen alle Röhren — schied sie sich aus der erkalteten Lösung unverändert wieder aus.

Wenn man dagegen (β)-Säure mit Wasser und nur so viel Salzsäure, als gerade zur Umwandlung eines der beiden in ihr enthaltenen Glycocollmoleküle in salzsaures Glycocoll verbraucht wird, im Rohre einschliesst und längere Zeit über 150° erhitzt, so zerfällt sie glatt in Hippursäure und Glycocoll unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser.

$$\underbrace{C_9H_9NO_3}_{\text{Hippursäure.}} + H_2O = C_6H_5COOH + CH_2NH_2COOH.$$

$$\underbrace{C_{11}H_{12}N_2O_4}_{(\beta)\text{-Säure.}} + H_2O = \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Hippursäure.}} + CH_2NH_2COOH.$$

Die Lösung war nach dem Erkalten mit langen Krystallnadeln erfüllt, welche mit Leichtigkeit isolirt werden konnten. Sie schmolzen bei 186,5° und zerfielen beim Kochen mit Salzsäure in Glycocoll und Benzoësäure.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung des nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in zolllangen Prismen erhaltenen Körpers ergab die erwartete Zusammensetzung der Hippursäure.

0,2905 Grm. der bei 100° getrockneten Krystalle gaben, mit CuO verbrannt, 0,6434 Grm. CO_2, entsprechend 0,1755 Grm. C, und 0,1355 Grm. H_2O, entsprechend 0,01505 Grm. H.

		Berechnet.			Gefunden.
C_9	=	108	60,33 %	C	60,41
H_9	=	9	5,02 „	H	5,18
N	=	14	7,82 „	N	—
O_3	=	48	26,83 „	O	—
		175	100,00		

Die von der ausgeschiedenen Hippursäure abfiltrirte Lösung wurde zur Trockne verdampft. Der Rückstand bestand aus fast reinem salzsaurem Glycocoll mit kaum nachweisbaren Spuren von Benzoësäure, ein Beweis dafür, dass die Zerlegung der (β)-Säure in Hippursäure und Glycocoll unter den angeführten Umständen sehr glatt vor sich geht. Nachdem das wieder in Wasser gelöste salzsaure Glycocoll mit Silberoxyd zerlegt worden war, krystallisirte aus dem Filtrat gelb gefärbte, aber reine Amidoessigsäure aus.

0,1994 Grm. der bei 130° getrockneten Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, bei 14° und 742 Mm. 32,8 Ccm. N, entsprech. 0,03766 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

		Berechnet.			Gefunden.
C_2	=	24	32,00 %	C	—
H_5	=	5	6,67 „	H	—
N	=	14	18,66 „	N	18,88
O_2	=	32	42,67 „	O	—
		75	100,00		

Was die Constitution der Säure $C_{11}H_{12}N_2O_4$ anbelangt, so hätte man diesen Körper nach der Eigenschaft, durch Kochen mit Salzsäure in 2 Mol. Glycocoll und 1 Mol. Benzoësäure gespalten zu werden, zunächst als eine Diamidoacetylbenzoësäure, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_2\,NH_2\,CO\\CH_2\,NH_2\,CO\end{matrix}\right\}COOH$, das heisst als eine Benzoësäure, in welcher zwei Wasserstoffatome des Phenyls durch Amidoacetyl, CH_2NH_2CO, vertreten sind, ansprechen können. Wenn aber dieser Auffassungsweise schon die Entstehung der Säure aus Benzoylchlorid und einem amidoessigsauren Salz widerspricht, durch welche ja auch die analoge Auffassung der Hippursäure als Amidoacetylbenzoësäure widerlegt wird, so wird dadurch, dass Benzoylglycocoll aus dieser Säure abgespalten werden

kann, bewiesen, dass dieselbe entweder als Hippursäure betrachtet werden muss, in welcher das zweite Wasserstoffatom des Amids durch Amidoacetyl vertreten ist, oder als Amidoessigsäure, in welcher ein Wasserstoffatom des Amids durch das Radical der Hippursäure „Hippuryl“: $CH_2N\left\{\begin{matrix} H \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\}CO$ ersetzt worden ist.

$$\underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix} CH_2NH_2CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Amidoacetylhippursäure}} = C_{11}H_{12}N_2O_4$$

oder:

$$\underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix} H \\ CH_2N\left\{\begin{matrix} H \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\}CO \end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Hippurylamidoessigsäure}} = C_{11}H_{12}N_2O_4.$$

Fassen wir die Säure als Amidoacetylhippursäure auf, so haben wir eine Amidoessigsäure, in welcher beide Wasserstoffatome des Amids durch Radicale, das eine durch Benzoyl, das andere durch Amidoacetyl vertreten sind. Dies ist aber sehr unwahrscheinlich. Denn wäre das zweite Wasserstoffatom des Amids im Glycocoll wirklich leicht ersetzbar, so würde bei der Einwirkung von überschüssigem Chlorbenzoyl auf amidoessigsaures Silber der weitere Verlauf der Reaction sich in der Weise vollzogen haben, dass in dem zunächst gebildeten Hippursäuremolekül auch das zweite Amidwasserstoffatom durch Benzoyl ersetzt worden wäre, und eine Dibenzoylamidoessigsäure, wenn auch vielleicht in nur geringen Mengen, entstände. Dieses ist aber thatsächlich nicht der Fall.

Kraut und Hartmann[1]) haben sich schon bemüht, in das Molekül der Hippursäure ein zweites Benzoësäureradical einzufügen, indem sie auf hippursaures Silber Chlorbenzoyl,

---

[1]) Kraut und Hartmann: Ann. Chem. Pharm. 133, 107. — Als Resultat wird ein braunes Harz angeführt, dessen C- und H-Gehalt annähernd auf die Formel: $CH_2\left\{\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} H \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right. \\ COO(C_6H_5CO) \end{matrix}\right.$ stimmt, d. i. ein Benzoëhippursäureanhydrid (Beilstein, Handb. der organ. Chemie, S. 1154).

in absolutem Aether vertheilt, einwirken liessen. Wie viel mehr hätte man die Entstehung eines Dibenzoylglycocolls da erwarten dürfen, wo Hippursäure in statu nascendi mit Benzoylchlorid zusammentreffen musste.

Es bleibt daher nur übrig, auf Grund der beiden Spaltungsweisen der Säure, einerseits in 2 Mol. Glycocoll und 1 Mol. Benzoësäure, andererseits in 1 Mol. Glycocoll und 1 Mol. Hippursäure, zu folgern, dass dieselbe Benzoylamidoacetylamidoessigsäure, oder, wenn wir das Radical der Hippursäure mit „Hippuryl" bezeichnen, Hippurylamidoessigsäure ist.

Wie die Hippursäure Glycocoll ist, in welchem Benzoyl ein Wasserstoffatom des Amids vertritt, so ist die Hippurylamidoessigsäure Glycocoll, in welchem Hippuryl ein Amidwasserstoff ersetzt.

$$\text{I. } \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH.}_{\text{Benzoylglycocoll.}} \qquad \text{II. } \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}CO\end{matrix}\right\}COOH.}_{\text{Hippurylglycocoll.}}$$

$$\text{I. } \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}}_{\text{Benzoylglycocoll.}}COOH + H_2O = C_6H_5COOH + CH_2, NH_2.COOH.$$

$$\text{II.}\left|\begin{array}{l} \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}CO\end{matrix}\right\}}_{\text{Hippurylglycocoll}}COOH + 2H_2O = C_6H_5COOH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + 2CH_2NH_2COOH. \\ CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}CO\end{matrix}\right\}COOH + H_2O \\ \qquad = \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Benzoylglycocoll.}} + CH_2NH_2COOH. \end{array}\right.$$

Die Constitution der Hippurylamidoessigsäure ist demnach derjenigen der Hippursäure analog. Dem entsprechen auch die bis jetzt untersuchten Derivate der ersteren Säure in jeder Hinsicht.

Man müsste daher auch Hippurylglycocoll erhalten können, wenn man Hippurylchlorid auf amidoessigsaures Silber

einwirken liesse. In der bei diesem Process nach Analogie der Synthese der Hippursäure entstehenden Säure würde ein Wasserstoffatom im Amid des Glycocolls durch das Radical der Hippursäure vertreten sein, das Produkt müsste also identisch, nicht isomer mit der (β)-Säure sein.

$$\text{I. } \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\Ag\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Glycocollsilber}} + \underbrace{C_6H_5COCl}_{\text{Benzoylchlorid}} = \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_6CO\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Benzoylglycocoll.}} + AgCl.$$

$$\text{II. } \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\Ag\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Glycocollsilber}} + \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COCl}_{\text{Hippurylchlorid}}$$

$$= \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}CO\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Hippurylglycocoll.}} + AgCl.$$

Leider ist es bis jetzt noch nicht gelungen, ein Chlorid der Hippursäure von der Zusammensetzung:

$$CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COCl$$

darzustellen.

H. Schwanert[1]) hat bereits vergeblich versucht, diesen Körper nach Analogie der Entstehung so zahlreicher Säurechloride durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Hippursäure zu gewinnen.

Auch durch Abänderung der Verhältnisse von Fünffach-Chlorphosphor und Hippursäure entstand, als die Schwanert'schen Versuche wiederholt wurden, niemals das eigentliche Hippurylchlorid, sondern stets ein Gemisch der beiden Chloride C_9H_6NOCl und $C_9H_5NOCl_2$.[2])

---

[1]) Schwanert: Ann. Chem. Pharm. **112**, 59.

[2]) Diese Chloride wirken ebenfalls, aber erst in höherer Temperatur, sehr energisch auf amidoessigsaures Silber ein. Sobald ich grössere Mengen des schwierig zu erhaltenden Monochlorids dargestellt haben werde, welches dem Hippurylchlorid — 1 Mol. H_2O entspricht, gedenke ich das bei dieser Reaction entstehende Produkt zu untersuchen, welches in interessanten Beziehungen zu dem Benzoyl- und Hippurylglycocoll stehen dürfte.

Die Hippurylamidoessigsäure,

$$CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}CO\end{matrix}\right\}COOH$$

krystallisirt, wenn man ihre wässrige Lösung sich langsam abkühlen lässt, in kleinen, durchsichtigen, farblosen, atlasglänzenden, rhombischen Täfelchen. In grösseren Mengen bilden dieselben eine weiche, sich etwas fettig anfühlende Masse von reinster, glänzend weisser Silberfarbe. Die einzelnen Krystalle sind dabei nur wenige Millimeter lang und können nicht, wie diejenigen der Hippursäure, in gross ausgebildeten Individuen erhalten werden. Lässt man die Säure in wässriger Lösung schnell erkalten, so scheidet sie sich in mikroskopischen, büschelförmig gruppirten, vorn zugeschärften Nadeln aus.

In kaltem Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist sie ganz unlöslich. Dieselben Medien lösen auch bei Siedhitze nur sehr wenig auf, eine Eigenschaft, auf welcher ihre Trennung von der Hippursäure beruht. Von 30proc. Weingeist wird schon in der Kälte bedeutend mehr, als von Wasser aufgenommen. In der Hitze wird sie davon mit Leichtigkeit gelöst. In kaltem, absolutem Alkohol ist sie schwierig, in heissem leichter löslich (Trennung von der (γ)-Säure). In kaltem, concentrirtem, wässrigem Ammoniak lösen die Krystalle sich augenblicklich auf unter Bildung des Ammoniaksalzes.

Hippurylglycocoll schmilzt bei 206,5° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit; wenig über dieser Temperatur zersetzt es sich unter Rothfärbung.

Durch Kochen mit Wasser wird der Körper nicht verändert, auch nicht, wenn man ihn damit im Rohre einschliesst und auf 180° anhaltend erhitzt.

Gegen Säuren verhält sich die Hippurylamidoessigsäure ganz wie die Hippursäure, nur tritt die Spaltung in Hippursäure und Glycocoll viel leichter ein, als bei der letzteren diejenige in Benzoësäure und Glycocoll. In concentrirten, kalten Mineralsäuren löst sie sich leicht auf und scheidet sich beim Verdunsten der Flüssigkeit im Vacuum

unverändert wieder aus. Damit gekocht, zerfällt sie in Benzoësäure und 2 Mol. Glycocoll. Durch vorsichtiges Behandeln mit verdünnten Säuren in der Wärme spaltet sie sich dagegen unter Wasseraufnahme in Hippursäure und Glycocoll, ebenso, wenn man sie mit Wasser und wenigen Tropfen Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit auf 150° erhitzt.

Hippurylglycocoll löst sich in kalten, wässrigen Alkalien unter Bildung des entsprechenden Salzes leicht auf und wird daraus auf Zusatz von Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt. Beim Erwärmen mit etwas concentrirteren Laugen tritt zunächst Spaltung in Hippursäure und Glycocoll ein; durch längeres Digeriren oder Kochen zerfällt das Molekül, wie durch Kochen mit starken Säuren, in Benzoësäure und Glycocoll.

Weniger einfach, als die Frage nach der Constitution des Hippurylglycocolls, lässt sich diejenige nach seiner Entstehung beantworten.

Diese Säure bildet sich neben (γ)-Säure in reichlicherer Menge, wenn man zunächst ein Molekül Benzoylchlorid auf zwei Moleküle Glycocollsilber reagiren lässt, und dann erst das zweite Molekül des Chlorids hinzufügt.

Unterbricht man nach der fast explosionsartig verlaufenden Einwirkung des ersten Moleküls Chlorbenzoyl den Process, so findet man, dass vorzugsweise Hippursäure entstanden, und ein Theil des Glycocollsilbers noch unverändert ist. Nachdem aber das zweite Molekül Benzoylchlorid ebenfalls verbraucht ist, ergiebt sich, dass erstens an Stelle der Hippursäure hauptsächlich Hippurylamidoessigsäure getreten ist, dass sich ferner bedeutende Mengen von Benzoësäure gebildet haben. Gegen das Ende der Reaction beginnt endlich Salzsäuregas aufzutreten, aber erst dann, wenn bereits Hippurylglycocoll entstanden ist.

Die ätherischen Auszüge, durch welche die Benzoësäure von den stickstoffhaltigen Säuren getrennt wurde, waren gesammelt worden. Nach dem Entfernen des Aethers wurde die rothe Masse, welche noch Spuren von Chlorbenzoyl enthielt, in Wasser gelöst und mit Thierkohle behandelt. Alle

Verluste abgerechnet, wurden daraus 97 Grm. reine Benzoësäure — es waren im Ganzen 232,5 Grm. Benzoylchlorid auf 300 Grm. Glycocollsilber zur Reaction gelangt — 7,5 Grm. Hippursäure und 3 Grm. eines Gemisches von beiden Säuren erhalten. Die letzten Mutterlaugen entwickelten mit Natronlauge reichlich Ammoniak; es wurden daraus 2,3 Grm. eines Platindoppelsalzes dargestellt, dessen Metallbestimmung die Zusammensetzung des Platinsalmiaks ergab.

Diese sehr beträchtliche Menge Benzoësäure kann unmöglich darin ihren Ursprung haben, dass einer der zur Reaction benutzten Körper noch zufällig Wasser enthalten habe. Denn das an und für sich schon wasserfreie und nicht hygroskopische Glycocollsilber wurde vor jedem Versuch mit grösster Sorgfalt fein pulverisirt und getrocknet; das Chlorbenzoyl zeigte den absolut constanten Siedepunkt: 198°, und das Benzol war, bevor es benutzt wurde, Monate lang über Chlorcalcium getrocknet worden. Das Auftreten der Benzoësäure lässt sich daher nur dadurch erklären, dass Benzoylchlorid auf die bei der Reaction zunächst entstandene Hippursäure in der Weise einwirkt, dass sich durch Austausch ihres Hydroxyls gegen Chlor das Chlorid der letzteren Säure und Benzoësäure bildet, und dass nun erst das — wie auch aus den Schwanert'schen Versuchen[1]) hervorgeht — jedenfalls sehr unbeständige Hippurylchlorid mit dem noch unverbrauchten amidoessigsauren Silber in Reaction tritt, in letzterem unter Bildung von Chlorsilber das ein Wasserstoffatom des Amids vertretende Silber durch Hippuryl substituirend.

Der Process, aus welchem die Hippurylamidoessigsäure hervorgeht, verläuft demnach in der Weise, dass sich zunächst durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocollsilber Hippursäure und Chlorsilber bilden. Auf die erstere wirkt Benzoylchlorid weiter derart ein, dass Benzoësäure und Hippurylchlorid entstehen, von welchem das letztere endlich mit dem zweiten Molekül Glycocollsilber in Reaction tritt, Hippurylglycocoll und Chlorsilber erzeugend.

---

[1]) Schwanert: a. a. O.

$$\text{I.}\quad \underbrace{2\,CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\Ag\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Glycocollsilber}} + \underbrace{C_6H_5COCl}_{\text{Benzoylchlorid}} = \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Hippursäure}}$$
$$+ CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\Ag\end{matrix}\right\}COOH + AgCl.$$

$$\text{II.}\quad \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Hippursäure}} + CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\Ag\end{matrix}\right\}COOH + AgCl + \underbrace{C_6H_5COCl}_{\text{Benzoylchlor.}}$$
$$= \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COCl}_{\text{Hippurylchlorid}} + \underbrace{C_6H_5COOH}_{\text{Benzoësäure}} + CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\Ag\end{matrix}\right\}COOH + AgCl.$$

$$\text{III.}\quad \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COCl}_{\text{Hippurylchlorid}} + \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\Ag\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Glycocollsilber}} + C_6H_5COOH + AgCl$$
$$= C_6H_5COOH + 2\,AgCl + \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}N\\CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}CO\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Hippurylglycocoll}}.$$

oder zusammengefasst:

$$\underbrace{2\,CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\Ag\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{2 Glycocollsilber}} + \underbrace{2\,C_6H_5COCl}_{\text{2 Benzoylchlor.}} = \underbrace{CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}CO\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Hippurylglycocoll}}$$
$$+ \underbrace{C_6H_5COOH}_{\text{Benzoësäure}} + 2\,AgCl.$$

Thatsächlich entsteht sowohl Benzoësäure als Hippurylglycocoll schon durch die Einwirkung *gleicher* Aequivalente von Chorbenzoyl und Glycocollsilber, eine Reaction, bei welcher alle Bedingungen zur alleinigen Bildung von Hippursäure gegeben sind, da gerade soviel Silber vorhanden ist, als erforderlich ist, um alles Chlor zu binden; denn sowohl die (β), als auch die später zu besprechende (γ)-Säure wurde bei der Reaction gleicher Moleküle der Componenten der Hippursäure zuerst entdeckt und isolirt.

Die Entwicklung von Salzsäuregas, welche bei lange fortgesetztem Kochen von amidoessigsaurem Silber mit in Benzol vertheiltem Chlorbenzoyl erfolgt, scheint dagegen mit

der Bildung der Hippursäure, wie des Hippurylglycocolls in keinem unmittelbarem Zusammenhange zu stehen. Ja, es hat sich als zweckmässig herausgestellt, den Process, um eine gute Ausbeute an (β)-Säure zu erzielen, zu unterbrechen, sobald die Salzsäureentwicklung den Gegendruck der Quecksilbersäule zu überwinden beginnt, da, wenn man dieselbe weiter gehen lässt, das Produkt mehr Hippursäure enthält.

Derivate der Hippurylamidoessigsäure.

Die Constitution der Hippurylamidoessigsäure lässt erwarten, dass diese Säure sich einerseits analog der Amidoessigsäure verhalten, andererseits aber Derivate liefern wird, welche ihren Ursprung der Substitution im Radical der Hippursäure verdanken.

Wir haben in diesem Sinne zwei Reihen von Abkömmlingen ins Auge zu fassen, von welchen die letztere, welche die durch Substitution im Hippuryl entstandenen Körper begreift, wieder in drei Unterabtheilungen zerfällt, je nachdem Wasserstoffatome des in letzterem Radical enthaltenen Amidoacetyls oder Benzoyls gesondert, oder zu gleicher Zeit vertreten sind. Ausserdem aber können combinirte Substitutionen eintreten, einerseits in der Amidoessigsäure und dem Amidoacetyl — der Repräsentant dieser Reihe würde die Benzoylglycolylglycolsäure sein, in welcher beide Imide der Hippurylamidoessigsäure durch Sauerstoffatome vertreten sind — und andererseits in der Amidoessigsäure und dem Benzoyl — wenn es z. B. gelänge, Wasserstoffatome des in der Hippurylglycolsäure enthaltenen Benzoyls durch andere Radicale zu ersetzen.

Bei der verhältnissmässig geringen Menge an reiner Hippurylamidoessigsäure, welche bis heute gewonnen werden konnte, musste ich mich darauf beschränken die Abkömmlinge dieser Säure darzustellen, welche daraus dadurch hervorgehen, dass Wasserstoffatome, Hydroxyl oder Imid der in dem Hippurylglycocoll das Radical der Hippursäure enthaltenden Amidoessigsäure durch Elemente oder Radicale ersetzt werden.

Salze der Hippurylamidoessigsäure.

Die Hippurylamidoessigsäure und die Hippursäure sind, wie das Glycocoll selbst, Amidosäuren.

Aber schon bei der Hippursäure sind die basischen Eigenschaften des Glycocolls durch den Eintritt des Radicals der Benzoësäure in das Amid der Amidoessigsäure vollkommen aufgehoben[1]). In gleicher Weise ist dadurch, dass ein Amidwasserstoff der letzteren Säure durch Hippuryl statt durch Benzoyl vertreten wurde, aus dem nur schwach sauer reagirenden Glycocoll eine sehr kräftige Säure entstanden, welche sich nur noch mit Basen, nicht aber mehr mit Säuren zu Salzen vereinigt.

Ebenso wie das Benzoylglycocoll[1]) bildet diese Säure keine Doppelsalze, besonders kein Platindoppelsalz, welches für die Amidosäuren sonst charakteristisch ist.

Die Hippurylamidoessigsäure ist eine starke, einbasische Säure. Sie löst zwar nicht mehr, wie die Hippursäure, metallisches Zink unter Wasserstoffentwicklung auf, wohl aber in der Wärme kohlensaure Salze unter Brausen. Sie vereinigt sich mit den Metallen aller Basen, mit welchen sie bisher in Berührung gebracht wurde, mit Leichtigkeit zu gut krystallisirenden, neutralen Salzen, die zum Theil, z. B. das Silbersalz, grosse Beständigkeit besitzen.

Hippurylamidoessigsaures Silber, $C_{11}H_{11}N_2O_4Ag$,

fällt, wenn man eine concentrirte Lösung von Hippurylamidoessigsäure in wässrigem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, als dichter, weisser Niederschlag zu Boden. Unter dem Mikroskop löst sich derselbe in kleine, wenig regelmässig begrenzte, warzenartige Körnchen auf, welche kaum anisotrop sind und bei starker Vergrösserung äusserst zarte, concentrisch gruppirte Nädelchen zeigen. Das Salz reagirt neutral, enthält kein Krystallwasser und ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Aus kochendem Wasser, worin es leichter gelöst werden kann, lässt es sich, ohne Veränderung

---

[1]) Conrad: dies. Journ. [2] 15, 246.

zu erleiden, umkrystallisiren. Im feuchten Zustande schwärzt es sich jedoch leicht am Licht. Einmal getrocknet, wird es aber dadurch, selbst nach längerer Zeit, kaum merklich dunkler gefärbt. Bei 105° ist es noch vollkommen beständig. In der Kälte wird es von ammoniakalischen Flüssigkeiten ziemlich leicht gelöst.

0,2357 Grm. über SO_4H_2 getrocknetes Silbersalz verloren nach 4stündigem Erwärmen auf 80° nur 0,0003 Grm. H_2O.

I. 0,3468 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4898 Grm. CO_2, entsprechend 0,1336 Grm. C, und 0,1068 Grm. H_2O, entsprechend 0,01186 Grm. H.

0,3149 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 739 Mm. 22,6 Ccm. N, entsprechend 0,02507 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,1821 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0572 Grm. Ag.

II. 0,1025 Grm. eines Silbersalzes, welches nach dem Eindampfen des Filtrates der Hauptmenge gewonnen wurde, hinterliess nach dem Glühen 0,0321 Grm. Ag.

		Berechnet.			Gefunden.	
					I.	II.
C_{11}	=	132	38,49 %	C	38,51	—
H_{11}	=	11	3,21 „	H	3,42	—
N_2	=	28	8,16 „	N	8,28	—
O_4	=	64	18,66 „	O	rest. 18,37	—
Ag	=	108	31,48 „	Ag	31,42	31,34
		343	100,00		100,00	

Hippurylamidoessigsaures Thallium, $C_{11}H_{11}N_2O_4Tl$.

Versetzt man eine Lösung der Säure in concentrirtem, wässrigem Ammoniak mit salpetersaurem Thalliumoxydul, so entsteht zunächst kein Niederschlag. Erst nach einigen Tagen scheidet sich im Vacuum Hippurylglycocoll-Thallium neben freier Hippurylamidoessigsäure aus. Man muss das Salz daher einigemal aus kaltem Wasser umkrystallisiren, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, während die zugleich ausgeschiedene, freie Säure zurückbleibt.

Es krystallisirt wasserfrei in kleinen, meist sechsseitig begrenzten Täfelchen, welche nur selten parallel einer krystallographischen Axe auslöschen und daher vermuthlich dem monosymmetrischen System angehören. In absolutem

Alkohol ist es erst in der Wärme leichter löslich. Von heissem Wasser und Weingeist, wie auch von wässrigem Ammoniak, wird es sehr leicht aufgenommen. Das Salz wird schon beim Erwärmen mit Wasser zum Theil zersetzt.

0,2191 Grm. des über SO_4H_2 getrockneten Salzes verloren, vier Stunden auf 100° erhitzt, nur 0,0006 Grm.

0,1920 Grm. gaben, in wässriger Lösung mit Jodkalium versetzt, 0,1440 Grm. bei 110° getrocknetes Thalliumjodür, entsprechend 0,08867 Grm. Tl oder **46,18** % Tl. — Die Verbindung $C_{11}H_{11}N_2O_4 . Tl$ = 437,7 enthält **46,31** % Tl.

Hippurylamidoessigsaures Barium,

$$\left.\begin{matrix} C_{11}H_{11}N_2O_4 \\ C_{11}H_{11}N_2O_4 \end{matrix}\right\rangle Ba + 5H_2O.$$[1]

Kohlensaurer Baryt löst sich in einer heissen, wässrigen Lösung von Hippurylamidoessigsäure unter lebhafter Kohlensäureentwicklung auf. Die nach längerem Digeriren mit diesem im Ueberschuss filtrirte Lösung reagirt vollkommen neutral. Da das Bariumsalz des Hippurylglycocolls schon in kaltem Wasser leicht löslich ist, muss man das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure fast zur Trockne verdunsten, ehe der Körper sich in weissen, geschweiften Büscheln auszuscheiden beginnt. Unter dem Mikroskop betrachtet, lösen sich diese in schwach anisotrope, mehr oder weniger quadratische Blättchen auf.

Es löst sich schwierig in kaltem, leichter in heissem absolutem Alkohol. Von Wasser und Weingeist wird es schon in der Kälte leicht aufgenommen. Löst man die Krystallblättchen in Wasser, und verdampft die Flüssigkeit schnell zur Trockne, so scheidet sich das Salz in feinen, haarförmigen Nadeln wieder aus.

I. 0,2887 Grm. über SO_4H_2 getrocknetes Salz gaben 0,0942 Grm. SO_4Ba, entsprechend 0,05614 Grm. Ba oder **19,45** % Ba.

---

[1]) Der Wassergehalt des hippurylamidoessigsauren Bariums konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da durch plötzliches Steigen der Temperatur die zu diesem Versuch noch vorhandene kleine Menge vernichtet wurde. Die beiden Bariumbestimmungen deuten aber darauf hin, dass das Salz, welches sich in kaltem Wasser sofort, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, auflöst, 5 Mol. Krystallwasser enthält.

II. 0,2359 Grm. über SO_4H_2 getrocknetes Salz gaben 0,0777 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,04567 Grm. Ba oder **19,36** % Ba. — Die Verbindung $\begin{matrix} C_{11}H_{11}N_2O_4 \\ C_{11}H_{11}N_2O_4 \end{matrix}\!>\!Ba + 5H_2O$ enthält **19,65** % Ba.

Hippurylamidoessigsaures Kupfer,

$$\begin{matrix} C_{11}H_{11}N_2O_4 \\ C_{11}H_{11}N_2O_4 \end{matrix}\!>\!Cu + 3^1/_2\,H_2O,$$

fällt, wenn man zu einer ammoniakalischen, wässrigen Lösung der Säure salpetersaures Kupfer hinzufügt, als dichter, hellblauer Niederschlag zu Boden. Das Salz löst sich in kochendem Wasser mit himmelblauer Farbe auf und krystallisirt daraus bei langsamer Abkühlung in kleinen, durchsichtigen, stark glänzenden, dunkelblauen, rhombischen Prismen bis zu 6 Mm. Länge, deren Enden an beiden Seiten durch eine ziemlich stumpfe Pyramide zugeschärft sind. In kochendem Wasser ist es nur schwierig löslich, in kaltem sogar unlöslich, indem eine mässig concentrirte Lösung nach dem Auskrystallisiren des Salzes vollkommen entfärbt wird. In Ammoniak ist es leicht löslich. In Aether und absolutem Alkohol ist das Salz in der Kälte fast unlöslich; von heissem absolutem Alkohol, namentlich aber von kochendem Weingeist, werden bedeutende Mengen aufgenommen.

Lässt man das in dunkelblauen Prismen frisch auskrystallisirte hippurylamidoessigsaure Kupfer einige Tage über Schwefelsäure im Vacuum stehen, so färbt es sich dunkelgrün. Nach kurzem Erhitzen auf 110° verliert es alles Krystallwasser und bildet dann lebhaft grüne Kryställchen.

0,1818 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes liessen nach dem Behandeln mit Salpetersäure und Glühen 0,0268 Grm. CuO zurück, entsprechend 0,02156 Grm. Cu oder **11,849** %. — Das wasserfreie hippurylamidoessigsaure Kupfer: $\begin{matrix} C_{11}H_{11}N_2O_4 \\ C_{11}H_{11}N_2O_4 \end{matrix}\!>\!Cu$ enthält **11,86** % Cu.

0,0541 Grm. der vier Tage über SO_4H_2 getrockneten, dunkelgrün gewordenen Krystalle hatten nach 4stündig. Erhitzen auf 110° 0,0059 Grm. H_2O verloren, oder **10,91** %. Die Verbindung: $\begin{matrix} C_{11}H_{11}N_2O_4 \\ C_{11}H_{11}N_2O_4 \end{matrix}\!>\!Cu + 3^1/_2\,H_2O$ enthält **10,54** % H_2O.

Hippurylamidoessigsaures Zink,

$$\begin{matrix} C_{11}H_{11}N_2O_4 \\ C_{11}H_{11}N_2O_4 \end{matrix}\!\!> Zn + 1^1/_2 H_2O$$

entsteht durch Digeriren einer Lösung von Hippurylglycocoll in Wasser mit frisch gefälltem kohlensaurem Zink im Ueberschuss. Man filtrirt letzteres ab, verdunstet die nur schwierig vollkommen neutralisirbare Lösung im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne, und krystallisirt das in weissen Flocken ausgeschiedene Salz aus Wasser um. Es krystallisirt dann in kleinen, drusenförmig gruppirten, durchsichtigen Nädelchen oder Täfelchen. Von kaltem Wasser wird es in ziemlicher Menge, von heissem und von warmem Weingeist sehr leicht gelöst. Nach kurzem Erhitzen auf 110° gieht es sein Krystallwasser ab.

0,2435 Grm. des über SO_4H_2 getrockneten Zinksalzes verloren bei 110° 0,0111 Grm. H_2O, entspr. 4,558 % H_2O. — Die Verbindung $\begin{matrix} C_{11}H_{11}N_2O_4 \\ C_{11}H_{11}N_2O_4 \end{matrix}\!\!>Zn + 1^1/_2 H_2O$ enthält 4,78 % H_2O.

0,2232 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen des aus wässriger Lösung gefällten CO_3Zn 0,0333 Grm. ZnO. entsprechend 0,0269 Grm. Zn, oder 11,97 % Zn. — Das wasserfreie Hippurylglycocoll-Zink: $\begin{matrix} C_{11}H_{11}N_2O_4 \\ C_{11}H_{11}N_2O_4 \end{matrix}\!\!>Zn$ enthält 12,14 % Zn.

Hippurylamidoessigsäure-Aethyläther,

$$CH_2N\left\{\begin{matrix} H \\ CH_2N\left\{\begin{matrix} H \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\}CO \end{matrix}\right\}COOC_2H_5,$$

entsteht, wenn man trocknes Salzsäuregas längere Zeit auf in absolutem Alkohol gelöste Hippurylamidoessigsäure einwirken lässt. Der grösste Theil der angewandten Säure erleidet jedoch bei diesem Process eine tiefer gehende Zersetzung. Im Vacuum erstarrt der von den Zersetzungsprodukten getrennte, ein dunkelrothes Oel bildende Rückstand zu einer braunen Masse. Kocht man diese wiederholt mit Aether aus, bis von dem Lösungsmittel nichts mehr aufgenommen wird, und verdunstet hierauf das ätherische Filtrat, so scheidet sich reiner Hippurylamidoessigsäure-Aethyläther in kleinen, glänzenden Blättchen aus.

Der auf diesem Wege gewonnene Aether wurde nicht analysirt. Sein bei 117° liegender Schmelzpunkt, wie auch derjenige des aus ihm gewonnenen Hippurylglycocoll-Amids = 202°, stimmte genau mit dem des durch Einwirkung von Jodäthyl auf hippurylamidoessigsaures Silber dargestellten Aethyläthers und dem Schmelzpunkt des aus letzterem gewonnenen Amids überein. Das zuletzt genannte Verfahren eignet sich bedeutend besser zur Darstellung des Aethers, obgleich auch dabei nur der dritte Theil der angewandten Säure ätherificirt wird.

Setzt man Jodäthyl zu in absolutem Alkohol suspendirtem, pulverisirtem hippurylamidosaurem Silber, so wird schon in der Kälte Jodsilber abgeschieden. Nach kurzem Digeriren bei mässiger Temperatur ist die Reaction beendet. Das Jodsilber wurde abfiltrirt und der Alkohol zunächst auf etwa ein Viertel seines Volums verdampft. Nach dem Erkalten schieden sich einige kleine, weisse, sauer reagirende Kügelchen aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren die Formen und den Schmelzpunkt des reinen Hippurylglycocolls [206,5°] aufwiesen. Die alkoholische Lösung wurde daher auf dem Wasserbade weiter concentrirt, bis nur noch ein rothes, dickflüssiges Oel übrig blieb. Dieses erstarrte im Vacuum nach kurzer Zeit zu einer gelben, krystallinischen Masse. Man kocht letztere in einem Kölbchen solange mit Aether aus, als noch etwas in Lösung geht; ungefähr zwei Drittel bleiben ungelöst zurück. Dieser Rückstand reagirt sauer und besteht aus Hippurylamidoessigsäure[1]). Der neutral reagirende, ätherische Auszug lässt beim Verdunsten im Vacuum ein weisses, krystallinisches Pulver zurück, welches aus dem reinen Aethyläther des Hippurylglycocolls besteht.

0,2441 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5398 Grm. CO_2, entsprechend 0,1472 Grm. C, und 0,1384 Grm. H_2O, entsprechend 0,01539 Grm. H.

0,2626 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 767,5 Mm. 23,6 Ccm. N, entsprechend 0,02839 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

[1]) Die Analyse dieser rosa gefärbten Hippurylamidoessigsäure ist unter III. auf Seite 176 mitgetheilt.

		Berechnet.			Gefunden.
C_{13}	=	156	59,09 %	C	59,09
H_{16}	=	16	6,06 „	H	6,17
N_2	=	28	10,60 „	N	10,81
O_4	=	64	24,25 „	O	rest. 23,93
		264	100,00		100,00

Der Hippurylamidoessigsäure-Aethyläther

$$C_{11}H_{11}N_2O_4.C_2H_5$$

reagirt vollkommen neutral, ist geruchlos, und schmilzt bei 117° (Hippursäure-Aethyläther bei 60,5°).[1] Aus Aether krystallisirt er in durchsichtigen Täfelchen; aus Wasser erhält man ihn in grossen, atlasglänzenden, weissen Nadeln.

Er löst sich ziemlich leicht in Chloroform; dagegen schwierig in kaltem, nur wenig leichter in siedendem Aether. In absolutem Alkohol und Weingeist ist er schon in der Kälte leicht löslich. Von kaltem Wasser wird er ziemlich, von warmem sehr leicht aufgenommen und lässt sich daraus vollkommen unzersetzt umkrystallisiren.

Seine Löslichkeitsverhältnisse in Wasser und Aether sind demnach von denen des Hippursäure-Aethyläthers sehr verschieden. Letzterer ist nach Conrad[1]) in kaltem Wasser ganz unlöslich, in Aether dagegen leicht löslich.

Man würde diese Eigenschaften vortrefflich zur Trennung der Hippurylamidoessigsäure von der Hippursäure benutzen können, wenn der Aether der ersteren Säure beim Behandeln mit wässrigen Alkalien nicht so sehr leicht eine weitergehende Zersetzung erführe.

Hippurylglycocollamid,

$$CH_2N\begin{cases}H\\CH_2N\begin{cases}H\\C_6H_5CO\end{cases}\end{cases}\!\!\Big\}CO\Big\}CO.NH_2.$$

Uebergiesst man Hippurylamidoessigsäure-Aethyläther mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak und erwärmt gelinde, so löst sich der Körper leicht auf, indem die Flüssigkeit zugleich in heftiges Sieden geräth. Dunstet man die

[1]) Conrad: dies. Journ. [2] 15, 247.

ammoniakalische Lösung, sobald die Heftigkeit der Reaction nachgelassen hat, im Vacuum ein, so scheidet sich alsbald reines Hippurylglycocollamid aus.

0,2255 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4648 Grm. CO_2, entsprechend 0,1268 Grm. C, und 0,1159 Grm. H_2O, entsprechend 0,01287 Grm. H.

0,2303 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 767 Mm. 34,8 Ccm. N, entsprechend 0,04171 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

		Berechnet.			Gefunden.
C_{11}	=	132	56,18 %	C	56,21
H_{13}	=	13	5,53 „	H	5,71
N_3	=	42	17,87 „	N	18,11
O_3	=	48	20,42 „	O	19,97 rest.
		235	100,00		100,00

Hippurylglycocollamid krystallisirt in ziemlich grossen, durchsichtigen, scharfkantig begrenzten Blättern, welche sämmtlich schiefe Auslöschung zeigen und daher wahrscheinlich triklin sind. Es schmilzt bei 202° (Hippuramid bei 183°)[1]). In Aether ist es nur wenig löslich, unlöslich in Chloroform und Benzol. Ebensowenig wird es von kaltem Wasser gelöst. Aus heissem Wasser, worin es leichter löslich ist, lässt es sich vollkommen unzersetzt umkrystallisiren. Von absolutem Alkohol wird es namentlich in der Wärme ziemlich leicht aufgenommen. Hippurylglycocollamid reagirt vollkommen neutral, und ist wie das Hippuramid[1]) eine nur schwache Base.

Die salzsaure Verbindung des Hippurylglycocollamids entsteht, wenn man dasselbe in wenig concentrirter, kalter Salzsäure auflöst und im Vacuum zur Trockne verdunstet. Der Körper schied sich in gelblichen, viereckigen Blättchen, deren Seiten etwas geschweift waren, aus. Bei der Berührung mit einem Tropfen kalten Wassers zerlegt sich die Verbindung sofort wieder in ihre Componenten; weisse Flocken scheiden sich aus, welche durch ihre völlig neutrale Reaction, den bei 202° liegenden Schmelzpunkt und

---

[1]) Conrad: a. a. O.

die reichliche Ammoniakentwicklung beim Erwärmen mit Kalilauge als Hippurylglycocollamid sich zu erkennen geben.

Versetzt man eine Lösung von Hippurylglycocollamid in kalter, concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid, so scheiden sich nach dem Eindampfen im Vacuum nur geringe Mengen von Platinsalmiak aus.

Es scheint, wie das Hippuramid, kein Platindoppelsalz zu bilden.

Versuche zur Darstellung einer der Benzoylglycolsäure entsprechenden, von dem Hippurylglycocoll abgeleiteten Säure.

Hippursäure liefert mit salpetriger Säure behandelt ein Benzoylderivat der Oxyessigsäure, die Benzoylglycolsäure. In der der Hippursäure analog constituirten Hippurylamidoessigsäure sind aber zwei Imide vorhanden. Man darf daher erwarten, dass, wenn man auf diese Säure oxydirende Körper einwirken lässt, zunächst nur das der Amidoessigsäure angehörige Imid ausgetauscht und eine der Benzoylglycolsäure analog constituirte Säure, die Hippurylglycolsäure. entstehen wird. Weiterhin aber würde auch das dem Hippuryl angehörige Imid durch Sauerstoff ersetzbar sein, wodurch eine stickstofffreie Säure gebildet werden würde, welche man als Benzoylglycolylglycolsäure ansprechen müsste:

$$\text{I.}\quad \underbrace{2\,CH_2N\left\{\begin{matrix} H \\ CH_2N\left\{\begin{matrix} H \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} CO \end{matrix}\right\} COOH}_{\text{Hippurylamidoessigsäure}} + N_2O_3$$

$$= \underbrace{2\,CH_2\,.\,OCH_2N\left\{\begin{matrix} H \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} CO\,.\,COOH}_{\text{Hippurylglycolsäure}} + 2\,N_2 + H_2O.$$

$$\text{II.}\quad \underbrace{2\,CH_2OCH_2N\left\{\begin{matrix} H \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} CO\,.\,COOH}_{\text{Hippurylglycolsäure}} + N_2O_3$$

$$= \underbrace{2\,CH_2\,.\,OCH_2\,(OC_7H_5O)\,CO\,.\,COOH}_{\text{Benzoylglycolylglycolsäure}} + 2\,N_2 + H_2O.$$

Da die Substitution des Imids durch Sauerstoff in der Hippursäure mit besonderer Leichtigkeit durch die Einwirkung von Chlor in alkalischer Lösung gelingt, wie Gössmann[1]) zuerst gezeigt hat, so wurde auch die Hippurylamidoessigsäure nach dieser Methode behandelt. Wegen der geringen Menge Substanz, welche zu diesem Versuche noch zu Gebote stand, konnte die Beendigung der Reaction nicht genau genug festgestellt werden. Das Chlor hatte in Folge dessen zu lange eingewirkt und eine tief eingreifende Zersetzung herbeigeführt. Eine stickstofffreie, aber chlorhaltige Säure schied sich dabei aus, welche an Silber gebunden und weiter untersucht wurde.

Beim Erhitzen dieses Silbersalzes mit Aetzkalk destillirten Wasser, Benzol und Kohlensäure über. Die Bestimmungen des Silber- und Chlorgehaltes liessen keinen Zweifel, dass eine Monochlorbenzoësäure entstanden war.

0,1185 Grm. bei 70° getrocknetes Silbersalz hinterliessen beim Glühen 0,0492 Grm. Ag.

0,1273 Grm. gaben, mit Aetzkalk geglüht und in saurer Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt, 0,0675 Grm. AgCl, entsprechend 0,01670 Grm. Cl.

		Berechnet.			Gefunden.
C_7	=	84	31,88 %	C	—
H_4	=	4	1,52 „	H	—
O_2	=	32	12,14 „	O	—
Cl	=	35,5	13,46 „	Cl	13,12
Ag	=	108	41,00 „	Ag	41,52
		263,5	100,00		

III. Die (γ)-Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$.

Die dritte Säure, welche durch die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber entsteht, scheidet sich beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in glänzenden, halbdurchsichtigen, häutigen, scheinbar amorphen Stücken aus. Durch eine 480fache Vergrösserung betrachtet, lösen sich

[1]) Gössmann: Ann. Chem. Pharm. 99, 181. — Vergl. auch Conrad, a. a. O.

dieselben in feine, sternförmig gruppirte Nädelchen auf, welche eine Länge von kaum 0,004 Mm. erreichen. Da nach dem Umkrystallisiren, namentlich aus Wasser, die Mutterlauge sich durch Absaugen niemals vollkommen entfernen lässt, so färbt sich die Säure beim Trocknen über 100° leicht gelblich und bildet dann unansehnliche, schwierig zerreibbare Stücke. Drei Analysen führten zu der empirischen Zusammensetzung: $C_{10}H_{12}N_3O_4$.

1,234 Grm. der sechs Tage über SO_4H_2 getrockneten Substanz verloren beim Erhitzen auf 160° nur 0,0012 Grm. H_2O. — Die Säure enthielt kein Krystallwasser.

I. 0,2877 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5386 Grm. CO_2, entsprechend 0,1469 Grm. C, und 0,1383 Grm. H_2O, entsprechend 0,01537 Grm. H.

0,3160 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 7° und 773 Mm. 45,1 Ccm. N, entsprechend 0,05565 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

II. 0,5782 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 1,0627 Grm. CO_2, entsprechend 0,2898 Grm. C, und 0,2673 Grm. H_2O, entsprechend 0,0297 Grm. H.

0,1621 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 24° und 753 Mm. 25,5 Ccm. N, entsprechend 0,02839 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

III. 0,3246 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,6024 Grm. CO_2, entsprechend 0,1643 Grm. C, und 0,1518 Grm. H_2O, entsprechend 0,01687 Grm. H.

0,3007 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 6,5° und 768 Mm. 42,9 Ccm. N, entsprechend 0,05270 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet.					Gefunden.		
					I.	II.	III.
C_{10}	=	120	50,42 %	C	51,05	50,55	50,58
H_{12}	=	12	5,04 „	H	5,34	5,27	5,19
N_3	=	42	17,64 „	N	17,61	17,52	17,53
O_4	=	64	26,90 „	O	26,00 rest.	26,66 rest.	26,70
		238	100,00		100,00	100,00	100,00

Erhitzt man die (γ)-Säure auf 230°, so beginnt die Masse sich allmählich zu bräunen. Bei 240° bildet sie noch ein dunkles, schwer zerreibliches Pulver. Wenig über dieser Temperatur schmilzt sie unter gänzlicher Zersetzung.

Ausser durch ihren hohen Schmelzpunkt zeichnet sie sich aber vor den beiden zugleich mit ihr entstehenden Säuren durch ihre Unlöslichkeit in den meisten Lösungs-

mitteln aus. In kaltem Wasser und absolutem Alkohol ist sie nahezu in Chloroform (Trennung von der Hippursäure), in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Wärme, wie in der Kälte ganz unlöslich. Von heissem, absolutem Alkohol werden nur sehr geringe Mengen aufgenommen (Trennung von der Hippurylamidoessigsäure). Selbst durch kochendes Wasser wird sie nur schwierig aufgelöst. Am leichtesten ist sie in 30proc. siedendem Weingeist löslich. Ammoniak, wässriges Alkali und concentrirte Mineralsäuren lösen ebenfalls schon in der Kälte beträchtliche Mengen auf.

Kocht man die Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ mit concentrirter Salzsäure, oder erhitzt man sie damit im geschlossenen Rohre über 100°, so liefert sie, wie die Hippursäure und die Hippurylamidoessigsäure, Benzoësäure und Glycocoll; daneben aber entsteht ein stickstoffreicher Körper, welcher, mit Natronlauge erwärmt, Ammoniak ausgiebt.

Bei beiden Versuchen scheidet sich die Benzoësäure in grossen, bei 121° schmelzenden Blättern aus. Aus ihrem Gewicht, welches genau, wie bei den Untersuchungen über die Constitution der (β)-Säure angegeben wurde, bestimmt werden konnte, folgt, dass das Molekül der Säure ein Mal das Radical der Benzoësäure enthält.

0,3275 Grm. bei 110° getrocknete Substanz schieden nach einstündigem Kochen mit Salzsäure 0,1643 Grm. Benzoësäure aus. Einem Molekül: $C_{10}H_{12}N_3O_4$ entsprechen 0,1679 Grm. Benzoësäure.

Verdampft man die von der Benzoësäure befreite, salzsaure Lösung wiederholt mit Wasser zur Trockne, und behandelt mit kaltem, absolutem Alkohol das von diesem Lösungsmittel kaum aufgenommene salzsaure Glycocoll, so gewinnt man nach dem Eindampfen des alkoholischen Filtrates ein dunkelrothes Oel. Beim Erkalten scheidet sich daraus nur etwas salzsaures Glycocoll ab. Die davon getrennte Mutterlauge entwickelt reichlich Ammoniak, wenn man sie mit Natronlauge erwärmt.

Ein krystallisirter, stickstoffhaltiger Körper liess sich aber bis jetzt nicht daraus isoliren.

Das nach Extrahiren mit Alkohol als krystallinisches,

weisses Pulver zurückgebliebene salzsaure Glycocoll wurde mit Silberoxyd zerlegt, und der auskrystallisirende, etwas gelb gefärbte Körper durch eine Bestimmung seines Gehaltes an Stickstoff und die charakteristischen Reactionen[1]), welche er mit Eisenchlorid und mit Phenol und unterchlorigsaurem Natron[2]) gab, als Amidoessigsäure erkannt.

0,1825 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 16° und 759 Mm. 29,5 Ccm. N, entsprechend 0,03436 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

		Berechnet.			Gefunden.
C_2	=	24	32,00 %	C	—
H_5	=	5	6,67 „	H	—
N	=	14	18,66 „	N	18,82
O_2	=	32	42,67 „	O	—
		75	100,00		

Erhitzt man die Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre, so erleidet sie gleiche Zersetzung. Nach dem Erkalten ist weder Druck vorhanden, noch kann überhaupt Kohlensäure nachgewiesen werden. Die von der ausgeschiedenen Benzoësäure getrennte Lösung giebt nach dem Versetzen mit Alkali schon in der Kälte mit Nessler's Reagens eine hellgelbe Fällung, welche beim Erwärmen schnell schwarz wird.[3]) Kocht man mit Natronlauge, so entwickelt die Flüssigkeit reichlich Ammoniak.

Ganz analog der Hippurylamidoessigsäure lässt sich von der Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ durch verdünnte Mineralsäuren Hippursäure abspalten.

---

[1]) Engel: Zeitschr. d. österr. Apothekervereins **13,** 486. — Fresenius: Zeitschr. f. analyt. Chem. 15, 344. — Engel: Arch. d. Pharm. **208,** 85; Compt. rend. **80,** 1168; Jahresber. **1875,** S. 733.

[2]) In Ermanglung von unterchlorigsaurem Natron genügt es, an einen Glasstab etwas feuchten Chlorkalk zu bringen und die Flüssigkeit damit umzurühren. Die blaue Farbe erhält dadurch mehr einen Stich in's Grünliche.

[3]) Nessler's Reagens erzeugt in einer ammoniakalischen Lösung, welche nebenbei salzsaures Glycocoll enthält, keine dunkel-orangerothe, sondern eine hellgelbe Färbung, welche beim Erwärmen nachdunkelt und grau wird. Namentlich wenn im Verhältniss zum Ammoniak viel salzsaures Glycocoll zugegen ist, tritt der Unterschied von der gewöhnlichen Ammoniakreaction sehr deutlich hervor.

Man muss zu diesen Versuchen bedeutend mehr Wasser anwenden, als, um Hippurylglycocoll in diesem Sinne zu zerlegen, nöthig ist, und die Substanz sehr fein pulverisiren, da sie sonst beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 120° nicht einmal gelöst wird.

Je 1 Grm. wurde mit Wasser und 6 Tropfen concentrirter Salzsäure eingeschlossen und 6 Stunden lang auf 120° erhitzt. Da nach dem Erkalten ein kleiner Theil der Säure sich unverändert wieder ausgeschieden hatte, wurden die Röhren nochmals 8 Stdn. auf 145°—150° erhitzt. Die abgekühlte Flüssigkeit war jetzt mit mehr als centimeterlangen Krystallen von Hippursäure erfüllt. Die Röhren enthielten keine Kohlensäure und standen nach dem Erkalten nicht unter Druck. Der Inhalt wurde auf einem Filter vereinigt und die Lösung so von der auskrystallisirten Hippursäure getrennt. Diese schmolz bei 186,5°, ohne vorher umkrystallisirt worden zu sein. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab die Zusammensetzung: $C_9H_9NO_3$:

0,3232 Grm., bei 100° getrocknet, gaben, mit CuO verbrannt, 0,7158 Grm. CO_2, entsprechend 0,1952 Grm. C, und 0,1522 Grm. H_2O entsprechend 0,01690 Grm. H.

		Berechnet.		Gefunden.
C_9	=	108	60,33 % C	60,40
H_9	=	9	5,02 „ H	5,23
N	=	14	7,82 „ N	—
O_3	=	48	26,83 „ O	—
		179	100,00	

Das Filtrat wurde wiederholt mit Aether ausgezogen. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten Hippursäure und nur Spuren von Benzoësäure, ein Beweis dafür, dass die Abspaltung der ersteren Säure glatt vor sich gegangen war.

Aber auch in diesem Falle gelang es nicht, trotz mannichfacher, nach verschiedenen Richtungen angestellter Versuche, den stickstoffhaltigen Körper zu isoliren. Weder das Mikroskop, noch ein beim Glühen sich schwierig zersetzendes Platindoppelsalz, welches 41,66 % Pt enthielt, haben mir über die Natur desselben Aufschluss gegeben.

Der einzige wesentliche Unterschied, welchen die zersetzten Lösungen der (β)- und (γ)-Säure ergeben, bleibt daher vorläufig der, dass diejenige der Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ beim Erwärmen mit Natronlauge reichlich Ammoniak entwickelt.

Die unzersetzte Säure unterscheidet sich durch charakteristische Reactionen von der Hippursäure und der Hippurylamidoessigsäure (vergl. Tabelle auf S. 206).

So giebt sie vor allem, mit Fehling'scher Lösung in Berührung gebracht, wenn die letztere verdünnt ist, eine carmoisinrothe, wenn sie concentrirter ist, eine prachtvoll purpurviolette Färbung, eine Reaction, welche mit der sogenannten „Biuretreaction" übereinstimmt. Die (γ)-Säure entwickelt allein beim Kochen mit concentrirten, wässrigen Alkalien Ammoniak. Mit Phenol und unterchlorigsaurem Natron färbt sie sich dunkel-grünblau, während Hippurylglycocoll kaum grünlichgelb, Hippursäure gar nicht gefärbt werden.

Die Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ reagirt sehr entschieden sauer; sie röthet Lakmuspapier intensiv. Trotzdem scheint sie keine einfachen Salze zu bilden, wie aus der Zusammensetzung ihres Silbersalzes hervorgeht.

Versetzt man die Säure in concentrirter, wässrig-ammoniakalischer Lösung mit salpetersaurem Silber, so scheidet sich nach wenig Augenblicken ein dichter Niederschlag aus, welcher in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist und sich unter dem Mikroskop in kleine, durchsichtige, aber wenig regelmässig begrenzte Körnchen auflöst.

Die Analysen ergaben, dass dieses Salz keine einfache Verbindung ist; es lässt sich daraus kein Schluss auf das Moleculargewicht der Säure ziehen.[1])

---

[1]) Man kann indessen aus dem hohen Stickstoffgehalt der Säure schliessen, dass ihr die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_3O_4$ und nicht $C_{20}H_{24}N_6O_8$, oder ein Vielfaches derselben, zukommt. Denn, wenn man auch hätte erwarten dürfen, dass dieser dritte Körper, welcher durch die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber entstand, wieder ein Substitutionsprodukt der Hippurylamidoessigsäure darstellen würde, dass also etwa das Radical der Hippursäure noch einmal in Hippurylglycocoll ($C_{11} + C_9 = C_{20}$) eingetreten wäre, so würde diese

Obgleich die experimentelle Untersuchung, zu welcher nur wenige Gramme reiner Substanz zu Gebote standen, über die Natur des mit Hippursäure oder ihrem Radical als (γ)-Säure verbundenen, stickstoffhaltigen Körpers bis heute noch wenig Licht hat verbreiten können, so ergeben sich daraus doch einige so nahe liegende Betrachtungen, dass ich dieselben an dieser Stelle nicht übergehen zu dürfen glaube.

Die Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ zerfällt beim Behandeln mit Mineralsäuren unter Wasseraufnahme im Sinne der folgenden Gleichungen:

$$\text{I. } C_{10}H_{12}N_3O_4 + H_2O = CH_2NH_2COOH + C_6H_5COOH + (\text{N-haltiger Körper}).$$

$$\text{II. } C_{10}H_{12}N_3O_4 + H_2O = CH_2N\left\{\begin{matrix} H \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\}COOH + (\text{N-haltiger Körper}).$$

Sie ist also entweder eine Hippursäure, in welcher eine Substitution durch einen 2 At. N enthaltenden Körper stattgefunden hat, oder ein 2 At. N enthaltender Körper, in welchen Hippuryl eingetreten ist. Da aber die Verbindung den Charakter einer Säure trägt, so enthält sie auch mindestens ein Hydroxyl. Wir können also von der Formel $C_{10}H_{12}N_3O_4$ (Hippuryl + Hydroxyl), oder die Elemente der Hippursäure selbst, abziehen, um zu der empirischen Zusammensetzung des zurückbleibenden, stickstoffhaltigen Körpers zu gelangen.

In beiden Fällen bleiben die Elemente des Harnstoffs minus 1 H zurück:

$$\begin{array}{rcl} C_{10}H_{12}N_3O_4 & = & (\gamma)\text{-Säure} \\ -\,C_9\,H_9\,N\,O_3 & = & \text{Hippuryl + Hydroxyl = Hippursäure} \\ \hline C\;\;H_3\,N_2O & = & CO\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ NH- \end{matrix}\right\} = \text{Harnstoff} - 1\,H. \end{array}$$

Manche von den Reactionen, welche die Säure selbst giebt, noch mehr aber von denjenigen ihrer durch Kochen mit Salzsäure zersetzten Lösungen deuten in der That auf

---

Verbindung auf 20 At. C doch nur 3 At. N, statt deren 6, enthalten dürfen.

einen harnstoffartigen Körper hin, vor allem, dass erst in der Wärme mit Natronlauge Ammoniak entwickelt wird.

Gegen diese Annahme spricht aber in sehr bemerkenswerther Weise, dass der Körper beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre selbst bei 180° noch keine Spur von Kohlensäure liefert.

An dieser Stelle bleibt noch zu erwähnen, dass Griess[1]) durch Zusammenschmelzen von Amidohippursäure und Harnstoff eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}N_3O_4$ dargestellt hat, welche nur 1 H weniger enthält, als für die (γ)-Säure gefunden wurde, also vielleicht mit derselben identisch sein könnte. Es ist dies die Uramidohippursäure: $CH_2N\left\{\begin{matrix}NHCONH_2\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}COOH$. Obgleich bis heute eine genauere Charakteristik der Eigenschaften dieser Säure nicht bekannt geworden ist — sie wird nur als in heissem Wasser leicht löslich bezeichnet —, so geht doch aus der Wahrnehmung, dass sie durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure in Uramidobenzoësäure und Glycocoll zerfällt, unzweifelhaft hervor, dass diese Säure mit der (γ)-Säure höchstens isomer, nicht aber identisch ist. Die Uramidohippursäure liefert ausserdem ein einfaches Silbersalz von der Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}N_3O_4 . Ag$.

Die Resultate der im zweiten Theile dieser Abhandlung mitgetheilten Untersuchungen sind, noch einmal kurz zusammengefasst, folgende. Durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf amidoessigsaures Silber entstehen drei stickstoffhaltige, wohl charakterisirte Säuren, welche sich durch geeignete Lösungsmittel trennen lassen.

(α) $C_9H_9NO_3$, schmilzt bei 187° und bildet grosse rhombische Prismen.[2])

---

[1]) Griess: dies. Journ. [2] 1, 235, und 5, 369.

[2]) Mit der Zunahme des Stickstoffgehaltes steigt die Schmelztemperatur, und nimmt die Fähigkeit ab, gross krystallisirte Individuen zu bilden.

(β) $C_{11}H_{12}N_2O_4$, schmilzt bei 206,5° und bildet kleine rhom- Täfelchen.

(γ) $C_{10}H_{12}N_3O_4$, schmilzt erst nach vorhergehender Zersetzung über 240° und bildet mikroskopisch kleine Nädelchen.

Diese Säuren verhalten sich bei Behandeln mit Mineralsäuren oder wässrigen Alkalien vollkommen analog:

(α) $C_9H_9NO_3 + H_2O = CH_2NH_2COOH + C_6H_5COOH.$

(β) $\begin{cases} C_{11}H_{12}N_2O_4 + 2H_2O = 2CH_2NH_2COOH + C_6H_5COOH. \\ C_{11}H_{12}N_2O_4 + H_2O = CH_2N\begin{Bmatrix}H \\ C_7H_5O\end{Bmatrix}COOH + CH_2NH_2COOH. \end{cases}$

(γ) $\begin{cases} C_{10}H_{12}N_3O_4 + xH_2O = CH_2NH_2COOH + C_6H_5COOH + \text{(N-halt. Körper)}. \\ C_{10}H_{12}N_3O_4 + xH_2O = CH_2N\begin{Bmatrix}H \\ C_7H_5O\end{Bmatrix}COOH + \text{(N-halt. Körper)}. \end{cases}$

(α) $C_9H_9NO_3$ = Benzoylamidoessigsäure:

$$CH_2N\begin{Bmatrix}H \\ C_6H_5CO\end{Bmatrix}COOH$$

ist die von Dessaignes auf diesem Wege bereits dargestellte Hippursäure. Sie ist mit der aus dem thierischen Organismus abgeschiedenen Hippursäure in chemischer und physikalischer Beziehung unzweifelhaft identisch.

(β) $C_{11}H_{12}N_2O_4$ = Hippurylamidoessigsäure:

$$CH_2N\begin{Bmatrix}H \\ CH_2N\begin{Bmatrix}H \\ C_6H_5CO\end{Bmatrix}CO\end{Bmatrix}COOH$$

ist eine kräftige, einbasische Säure und verhält sich der Hippursäure in allen bis jetzt bekannten Eigenschaften sehr ähnlich. Sie liefert wohl charakterisirte Derivate. Eine Reihe von Salzen, der Aethyläther $C_{11}H_{11}N_2O_4 . C_2H_5$ und das Amid $C_{11}H_{11}N_2O_3 . NH_2$ wurden dargestellt und beschrieben.

(γ) $C_{10}H_{12}N_3O_4$. — Die Constitution dieser merkwürdigen, sehr stickstoffreichen Säure konnte bis heute nur soweit ermittelt werden, dass sie entweder eine substituirte

Tabellarische Uebersicht

einiger Reactionen des Glycocolls, Benzoylglycocolls, Hippurylglycocolls und der (γ)-Säure.

Reagentien.	$C_2H_5NO_2$, Glycocoll.	$C_9H_9NO_3$, Benzoylglycocoll.	$C_{11}H_{12}N_2O_4$, Hippurylglycocoll.	$C_{10}H_{12}N_3O_4$, (γ)-Säure.
Verdünnte Säuren, kalt.	Salzbildung.	—	—	—
Verdünnte Säuren, warm.	Salzbildung.	—	Unter Wasseraufnahme Spaltung in Hippursäure und Glycocoll.	Unter Wasseraufnahme Spaltung in Hippursäure und N-halt. Körper.
Concentrirte Säuren, kalt.	Salzbildung.	—	—	—
Concentrirte Säuren, warm.	Salzbildung.	Unt. Wasseraufnahme Zerfall in Benzoësäure und Glycocoll.	Unter Wasseraufnahme ($2H_2O$) Zerfall in Benzoësäure und 2 Mol. Glycocoll.	Unter Wasseraufnahme Zerfall in Benzoësäure, Glycocoll und N-halt. Körper.
Eisenchlorid in genau neutralisirten Lösungen d. Säuren.	Blutrothe Farbe, in saurer Lösung, sofort in d. Kälte.	Isabellfarbener Niederschlag nach langem Kochen.	Isabellfarbener Niederschlag nach langem Kochen.	Dunkel orangefarbener Niederschlag nach geringem Erwärmen.

Alkali, kalt.	—	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Verd. wässr. Alkali, warm.	—	Salzbildung.	Unter Wasseraufnahme Spaltung in Hippursäure und Glycocoll.	Unter Wasseraufnahme Spaltung in Hippursäure und N-halt. Körper.
Conc. wässr. Alkali, kalt.	—	Salzbildung.	Salzbildung.	Salzbildung (?).
Conc. wässr. Alkali, warm.	— (?)	Unt. Wasseraufnahme Zerfall in Benzoësäure und Glycocoll.	Unter Wasseraufnahme ($2 H_2O$) Zerfall in Benzoësäure und 2 Mol. Glycocoll.	Unter Wasseraufnahme Zerfall in Benzoësäure, Glycocoll und NH_3.
Nessler's Reagens ohne Zus. von KOH, warm.	—	—	—	Gelbe, nachdunkelnde Fällung.
Nessler's Reagens nach Zus. von KOH, kalt.	—	—	—	Bei 40° schon gelb- bis orangefarbene Fällung.
Nessler's Reagens nach Zus. von KOH, warm.	Gelber, sich schnell schwärz. Niederschlag.	Wenig gelber, sich schwärzender Niederschlag.	Intensiver gelber, sich schwärzender Niederschlag.	Intensiver gelber, sich fast momentan schwärzender Niederschlag.
Phenol und unterchlorigs. Alkali.	Dunkelblaue Farbe.	—	Spuren einer schmutzigen, grünlichgelben Färbung.	Dunkel blaugrüne Farbe.
Fehling'sche Lösung.	—	—	—	In verdünnter Lösung sofort carmoisinrothe, in concentrirter sofort purpurviolette Farbe. (Biuretreaction.)

Hippursäure oder einen 2 At. N enthaltenden, sauer reagirenden Körper, in welchen das Radical der Hippursäure: $CH_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}CO$ eingetreten ist, darstellt. Sie besitzt deutlich saure Eigenschaften, scheint aber keine einfachen Salze zu bilden, wie aus der Untersuchung ihres Silbersalzes hervorgeht.

Sobald es mir gelungen sein wird, reichlichere Mengen der beiden, bis dahin unbekannten, nur schwierig rein zu gewinnenden Produkte, der Hippurylamidoessigsäure und der Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_3O_4$ darzustellen, gedenke ich vor allem zu untersuchen, ob der letztere Körper wirklich in Beziehung zu den Verbindungen des Harnstoffs steht, ein Ergebniss, welches auf Grund der Entstehung dieser Säure aus dem Glycocoll von einigem Interesse sein dürfte. Weiter hoffe ich eine fernere Reihe von Abkömmlingen der Hippurylamidoessigsäure zu gewinnen, vor allem diejenigen, welche sich durch Substitution im Radical der Hippursäure herleiten.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im April 1882.

Ueber die Bildung und Zersetzung des Acetanilids;

von

N. Menschutkin.

Die nachstehende Arbeit ist durch die Beendigung der Untersuchung über den Einfluss der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Bildung zusammengesetzter Aether hervorgerufen worden. Es wurde der Wunsch rege, die zahlreichen Regelmässigkeiten, welche die Bildung von Aethern begleiten, auch auf andere Verbindungen auszudehnen. Die Säureamide sind der Bildung aus den Säuren und Ammoniak nach, sowie nach den Bedingungen ihrer Zersetzung durch Wasser

den zusammengesetzten Aethern analog. Auch liegt der thermische Effect der angeführten Bildung der Säureamide dem der Aetherbildung aus Säure und Alkohol nahe. Nach den Versuchen von Berthelot erfolgt die Bildung von Formamid oder Oxamid aus den entsprechenden Ammoniaksalzen unter Absorption einer resp. zweier Calorien. Diese Reaction, die Bildung von Amiden, wird eine Grenze zeigen, da hier zwei einander entgegengesetzte Processe in's Spiel kommen. Alles dieses bewog mich, die Bildung der Säureamide von denselben Gesichtspunkten aus zu erforschen, wie es für die Aetherbildung geschehen ist. Was die eigentlichen Säureamide betrifft, so ist dieser Wunsch noch nicht erfüllt worden. Dagegen ist für die Untersuchung der Anilide, phenylsubstituirten Amide, welche ja so vollständig den Amiden entsprechen, die Methode gefunden, und ich kann den ersten Theil der Untersuchung: die Bildung und Zersetzung des Acetanilids betreffend, schon jetzt vorlegen.

Die Bildung von Acetanilid aus Essigsäure und Anilin, welche nach der folgenden Gleichung sich vollzieht, ist Gegenstand der Untersuchung:

$$C_6H_5 . H_2N + C_2H_4O_2 = C_6H_5 . (C_2H_3O) HN + H_2O.$$

Da diese Reaction quantitativ nicht erforscht ist, so war nothwendig, den Einfluss der physikalischen, so wie der chemischen Factoren auf dieselbe zu untersuchen. Von den ersteren habe ich nur den Einfluss der Temperatur, von den letzteren einstweilen nur den Einfluss der chemischen Masse studirt. Die Homogenität der Lösung, die Constanz der Temperatur, bei der die Einwirkung zu Stande kommt, sowie der Anzahl der auf einander wirkenden Moleküle Anilin und Essigsäure — alle diese Bedingungen sind bei den Versuchen beibehalten worden.

Die Experimentalmethode ist die nämliche, welche ich bei der Untersuchung der Aetherbildung angewandt habe. Die Mischungen von Anilin und Essigsäure wurden in kleinen Kölbchen mit Glasstöpseln bereitet. Zuerst wurde eine Quantität Anilin auf einer feinen Wage abgewogen; die ihr entsprechende Quantität Essigsäure wurde aus einer in $^1/_{20}$ Ccm.

getheilter Pipette zugegeben, zuletzt tropfenweise. Auch bei verhältnissmässig kleinen Mengen kann man auf diese Weise die Mischungen sehr genau herstellen. Die Mischung wird in Glasröhrchen eingeschmolzen und im Wasser- oder Glycerinbade bei constanter Temperatur erwärmt. Alle Manipulationen wurden so ausgeführt, wie bei der Untersuchung der zusammengesetzten Aether.

In bestimmten Zeitintervallen wurden die Röhrchen untersucht. Um den Gang der Reaction:

$$C_6H_5 . H_2N + C_2H_4O_2 = C_6H_5 . (C_2H_3O) HN + H_2O$$

quantitativ verfolgen zu können, genügt es, einen der vier Körper, welche in dieser Gleichung vorkommen, zu bestimmen, um auch das Gewicht aller anderen zu kennen. Folgender Gedankengang führte mich zur gewünschten Untersuchungsmethode: Anilin giebt keine alkalische Reaction mit Lakmus, Rosolsäure, sowie Phenolphtaleïn; Anilinsalze zeigen in wässriger, sowie alkoholischer Lösung eine saure Reaction. Könnte das titrirte Barytwasser aus dem essigsauren Anilin die Essigsäure vollständig verdrängen, so würde der erste Tropfen überschüssigen Barytwassers eine alkalische Reaction (in Gegenwart z. B. von Phenolphtaleïn) hervorrufen. Folgende Versuche beweisen, dass dieses in der That der Fall ist, wobei als Indicator immer Phenolphtaleïn angewandt wurde.[1])

0,4085 Grm. Mischung, enthaltend 0,2484 Grm. Anilin und 0,1601 Grm. Essigsäure, gaben beim Titriren 0,1605 Grm. Essigsäure = 100,27 pCt. Der Versuch wurde in alkoholischer Lösung (95 %) ausgeführt.

0,461 Grm., enthaltend 0,2802 Grm. Anilin und 0,1808 Grm. Essigsäure, gaben 0,1804 Grm. Essigsäure = 99,81 pCt. Beim Titriren wurde das essigsaure Anilin in wenig Wasser gelöst und Alkohol hinzugefügt.

0,4685 Grm., enthaltend 0,2848 Grm. Anilin und 0,1887 Grm. Essigsäure, gaben 0,1838 Grm. Essigsäure = 100,05 pCt. Titrirt wurde wie beim vorhergehenden Versuch.

Bei der Uebereinstimmung der Resultate hielt ich weitere Versuche für unnöthig. Baryt verdrängt Anilin voll-

---

[1]) Bei den alkalimetrischen Versuchen muss das Phenolphtaleïn vollkommen rein sein, damit die Empfindlichkeit am grössten ist.

ständig; im Mittel geben die angeführten Analysen 100,05 pCt. statt 100 pCt. Essigsäure.

Sodann wurde zur Untersuchung vorgeschritten. Die Ergebnisse der letzteren werden in vier Abschnitten gegeben, deren Inhalt folgender ist:

I. Die Geschwindigkeit der Bildung des Acetanilids und der Einfluss der Temperatur auf dieselbe.

II. Beweise des Vorhandenseins einer Grenze bei der Bildung des Acetanilids aus der Essigsäure und dem Anilin, und die Veränderungen der Grenze mit der Temperatur.

III. Die Zersetzung des Acetanilids durch Wasser.

IV. Ueber den Einfluss der chemischen Masse des Anilins und der Essigsäure auf die Vertheilung, sowie Aenderung der Geschwindigkeit und Grenze der Acetanilidbildung.

I.

Das zu den Versuchen dienende Anilin war theils aus reinem Acetanilid dargestellt, theils als reines Anilin aus der Fabrik von Kahlbaum bezogen. Dasselbe wurde mit Wasserdampf überdestillirt und fractionirt. Ein kleiner Unterschied im Kochpunkte fand statt zwischen diesen beiden Sorten Anilin; das erstere siedet bei 183,5°, das letztere bei 184,5°. In Schichten von etwa 1 Cm. Dicke war dieses Anilin vollkommen wasserklar; bei dickeren Schichten erschien es schwach gelblich gefärbt. Beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren in einem dunklen Schrank blieb das Anilin wasserklar während der ganzen Dauer der Versuche (etwa sechs Monate). Die Reinheit der angewandten Essigsäure beweisen die oben angeführten Analysen. Die Mischungen von Anilin und Essigsäure färben sich nicht nur beim Erwärmen, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur bräunlich. Dieser Umstand hindert nicht die Bestimmung der Essigsäure; da die Versuche regelmässig gut stimmende Daten liefern, so scheint mir, dass die in äusserst geringem Grade stattfindende Harzbildung kaum von Belang ist.

Bei der Beschreibung der Versuche werde ich das Wort

Amidirung der Basen und Säuren gebrauchen, um die Reaction der Bildung des Amids zu bezeichnen in ähnlichem Sinne, wie man das Wort Aetherificirung der Alkohole und Säuren gebraucht. In den Tabellen werden die Factoren der Mischungen angegeben, um durch den Vergleich mit den theoretischen Factoren den bei der Mischung begangenen Fehler zu bezeichnen.

Vorerst werde ich die Versuche, welche bei 155° ausgeführt waren, beschreiben, da bei dieser Temperatur die Reaction des Anilins auf die Essigsäure am vollständigsten untersucht ist.

Amidirung des Anilins und der Essigsäure bei 155°.

Factor = 0,3921.

Serien.	Factoren.	1 Stde.	2 Stdn.	4 Stdn.	8 Stdn.	12 Stdn.
1	0,3923	57,13	—	—	—	—
2	0,3925	59,35	—	—	—	—
3	0,3924	57,77	—	—	—	—
4	0,3921	59,30	—	—	—	—
5	0,3919	57,85	—	—	—	—
6	0,3924	—	65,86	73,61	77,30	78,12

Serien.	24 Stdn.	48 Stdn.	120 Stdn.	168 Stdn.	240 Stdn.
2	—	—	—	79,97	79,64
5	—	—	79,68	—	—
6	79,17	79,77	—	—	79,40

Die Anfangsgeschwindigkeit der Amidirung, die Geschwindigkeit am Ende der ersten Stunde, ist im Mittel = 58,28 pCt.; mehr als die Hälfte des Anilins und der Essigsäure sind schon nach Verlauf der ersten Stunde in Acetanilid übergeführt. Nach 24stündigem Erhitzen tritt ein Stillstand ein.

Auf der Figur 1 (Tafel I) sind die Resultate dieser Versuche graphisch dargestellt dadurch, dass man auf der Axe der Abscissen die Stunden, auf der der Ordinaten die Procente des in Acetanilid umgewandelten Anilins (resp. der Essigsäure) abgetragen hat.

Die erhaltene Curve stellt dieselbe Form dar, wie diejenige der Bildung der zusammengesetzten Aether aus Alkohol und Säure. Vom Nullpunkte des Coordinatensystems

steigt die Curve sehr rasch auf, um nach 24 Stunden der Abscissenaxe parallel zu werden. Die Vertheilung der Geschwindigkeit der Amidirung ist folgende: die grösste Geschwindigkeit findet in der ersten Stunde statt, sodann fällt dieselbe sehr rasch, wie die folgende Tabelle zeigt:

Absolute Geschwindigkeit		
der 1. Stunde	58,28	pCt. in der Stunde
„ 2. „	7,58	„ „ „ „
„ 3. u. 4. Stunde	3,87	„ „ „ „
von der 4. bis zur 8. Stunde	0,92	„ „ „ „
„ „ 8. „ „ 12. „	0,20	„ „ „ „

Nach 12 Stunden wird die Amidirung schon sehr gering.

Die relative Geschwindigkeit der Amidirung, die Geschwindigkeit, welche nicht auf 100 Thle. Anilin und Essigsäure, welche in Arbeit genommen werden, berechnet ist, sondern auf 79,68 Thle. Anilin und Essigsäure, welche überhaupt an der Reaction theilnehmen können — zeigt eine ähnliche Veränderung, wie die absolute Geschwindigkeit. Die relative Anfangsgeschwindigkeit ist = 73,14 pCt.; sodann fällt dieselbe stark. In der zweiten Stunde ist sie 9,51 pCt., am Ende der dritten Stunde nur 4,86 u. s. w.

Die grosse Anfangsgeschwindigkeit der Amidirung hat mich bewogen, die Acetanilidbildung während der ersten Stunde näher zu untersuchen. Eine zweite Ursache, welche das nämliche als wünschenswerth erscheinen liess, ist die, dass die der Acetanilidbildung entgegengesetzte Reaction, die Zersetzung des Acetanilids durch Wasser, wie wir weiter sehen werden, während dieser Periode so unbedeutend ist, dass die erhaltenen Zahlen auch wirklich der Acetanilidbildung allein entsprechen.

Um während der ersten Minuten den Verlauf der Reaction untersuchen zu können, habe ich mich einer mir von Herrn Mendelejeff geliehenen Secundenuhr bedient. Der Versuch ward wie gewöhnlich ausgeführt und ergab folgendes Resultat:

No.	1 Minute	2 Min.	3 Min.	4 Min.	5 Min.	10 Min.
3	1,80	5,03	7,86	9,50	12,30	25,30
4	1,89	4,68	7,69	10,78	—	25,42

No.	15 Min.	30 Min.	45 Min.	1 Stunde.
1	34,86	—	—	57,13
2	34,57	48,18	—	59,35
3	—	—	51,10	57,77
4	—	—	—	59,30
5	—	47,23	52,42	57,85

Zur richtigen Beurtheilung dieser Zahlen möchte ich noch einige Einzelheiten des Versuchs anführen. Die Zeit wurde derart bestimmt, dass der Laboratoriumsdiener, welcher mir bei diesen Arbeiten behülflich war, laut die Secunden zählte. Als sechzig ausgerufen wurde, so wurden die zubereiteten Röhrchen, die bereits in unmittelbarer Nähe des Apparates gehalten wurden, rasch in's Bad eingesenkt, oder aus demselben herausgenommen und in kaltes Wasser eingesenkt. Der Fehler, welcher in der Bestimmung der Zeit begangen, ist $^1/_4$ oder höchstens $^1/_2$ Secunde. Ob nun die Röhrchen rasch genug die Temperatur des Bades annehmen, um so kleine Zeitintervalle der Wechselwirkung zu bestimmen, davon geben folgende Data Zeugniss. Die Röhrchen waren aus verhältnissmässig dünnwandigem Glase angefertigt. Das Gewicht des Röhrchens sammt den Substanzen war von 1—1,5 Grm. Bei so kleiner Masse muss Erwärmen, sowie Erkalten sehr rasch erfolgen. Folgender directer Versuch bestätigt das Gesagte. Ich nahm ein Röhrchen von denselben Dimensionen, wie es zu dem Versuche gebraucht wurde, und liess den langen Hals nicht zugeschmolzen. Nachdem das Röhrchen mit Anilin gefüllt war, wurde an dem Hals des Röhrchens eine Millimeterscala angebracht und in's Bad eingesenkt. Die Ausdehnung des Anilins liess erkennen, ob die Annahme der Temperatur rasch genug erfolgt. Es hat sich ergeben, dass zu Ende der ersten Secunde die Ausdehnung fast beendigt ist, und in der zweiten Secunde sind kaum bemerkbare Veränderungen des Volums vom Anilin zu beobachten. Die Gemenge von Anilin und Essigsäure waren zu den Versuchen immer frisch bereitet.

Zum besseren Verständniss der gewonnenen Resultate ist auf Tafel I Fig. 2 eine graphische Darstellung gegeben, welche auf dieselbe Weise construirt ist, wie die vorige; die

Abscissenaxe stellt die Minuten, die Ordinatenaxe die Procente von (amidirter) Essigsäure und Anilin.

Die Vertheilung der Geschwindigkeit der Amidirung während der ersten Stunde ist in der Hinsicht ähnlich der gefundenen Vertheilung der Geschwindigkeit während der ganzen Reaction, dass auch in diesem Falle das Maximum der Acetanilidbildung immer in die ersten Zeiteinheiten fällt. Zum Beispiel sind in der ersten halben Stunde 47,70 pCt. in Acetanilid verwandelt, in der zweiten halben Stunde dagegen nicht mehr als 10,58 pCt. In den ersten 15 Minuten amidiren sich 34,71 pCt. Anilin und Essigsäure, in den zweiten 15 Minuten 13.99 pCt. Je mehr wir dem Anfange der Reaction uns nähern, desto kleiner werden diese Unterschiede. Folgende Tabelle giebt an, wie viel Anilin und Essigsäure amidirt werden in einer Minute, während der ersten Stunde. Wo mehrere Versuche vorliegen, sind Mittelzahlen gegeben.

In der 1. Minute	werden	1,84	pCt.	amidirt.
„ „ 2. „	„	3,01	„	„
„ „ 3. „	„	2,92	„	„
„ „ 4. „	„	2,37	„	„
„ „ 5. „	„	2,16	„	„
Von der 5. bis zur 10. „	„	2,16	„	in der Minute amidirt.
„ „ 10. „ „ 15. „	„	1,88	„	„ „ „ „
„ „ 15. „ „ 30. „	„	0,86	„	„ „ „ „
„ „ 30. „ „ 45. „	„	0,27	„	„ „ „ „
„ „ 45. „ „ 60. „	„	0,43	„	„ „ „ „

Ausser einigen wenigen Abweichungen, die gewiss der kleinen Anzahl der Versuche (z. B. für 5 Minuten liegt nur ein Versuch vor) zuzuschreiben sind, zeigt die Tabelle, dass bei constanter Temperatur mit der Zeit die Geschwindigkeit der Amidirung sich vermindert. Zunächst ist die Verminderung nicht gross, aber doch ist schon nach 10 Minuten die Quantität des sich bildenden Acetanilids nur $^2/_3$ der anfänglichen, nach 15 Minuten nur $^1/_3$, nach einer Stunde nur $^1/_8$ in derselben Zeiteinheit.

In Anbetracht dieser Resultate sollte man glauben, dass die erste Minute der Reaction das Maximum der Amidirung

vorstellen muss. Indessen zeigt die Tabelle, dass dieses nicht der Fall ist. Das Maximum fällt auf die zweite und die dritte Minute. Für jede der ersten vier Minuten sind immer zwei, und zwar recht gut stimmende Versuche vorhanden, so dass diese scheinbar unregelmässige Amidirung nicht Versuchsfehlern zuzuschreiben ist. Bei der Einwirkung des Anilins auf die Essigsäure findet man dasselbe, was Berthelot und Péan de St. Gilles bei einigen Aetherificirungsversuchen beobachtet haben, wieder. So z. B. fällt das Maximum der Aetherificirung der Isovaleriansäure und des Aethylalkohols bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die ersten Tage, sondern auf die folgenden. Die angeführten Autoren meinen, es müsse eine gewisse Trägheit zuerst überwunden werden, damit die Reaction mit der ihr eigenthümlichen Geschwindigkeit fortschreite.[1]) Auch bei der Untersuchung der Aetherificirung der Alkohole und Säuren, bei Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln treffen die genannten Forscher ebenfalls auf dieselbe Erscheinung und meinen, dass dieselbe in den Fällen zum Vorschein komme, wo die Reaction (durch die niedrige Temperatur oder durch die Gegenwart von Lösungsmitteln) geschwächt ist.[2]) Meine Versuche zeigen, dass die Erscheinung eine allgemeinere ist; sie ist auch unter den für die Reaction geeignetsten Bedingungen zu beobachten, wenn man die Zeitintervalle, bei denen man die Reaction erforscht, genügend klein macht, was Berthelot und Péan de St. Gilbs nicht thaten; daher kann ihre angeführte Meinung kaum als bewiesen gelten.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Amidirung des Anilins und der Essigsäure zu studiren, wurden noch Versuche bei 125° und bei 100° ausgeführt.

Amidirung des Anilins und der Essigsäure bei 125°.

Factor = 0,3921.

No.	Factoren.	15 Min.	30 Min.	1 Stde.	2 Stdn.
6	0,3924	12,27	22,58	33,19	—
7	0,3921	—	—	—	49,89

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 56, 26.

[2]) A. a. O. S. 65.

	12 Stdn.	24 Stdn.	168 Stdn.	216 Stdn.	240 Stdn.
7	73,51	79,00	82,99	83,23	83,13

Die Vertheilung der Geschwindigkeit ist ähnlich der bei 155° beobachteten. Die grössten Mengen Acetanilid werden in den ersten Zeiteinheiten gebildet, sodann vermindert sich die Geschwindigkeit und wird endlich Null. Dasselbe kann man von den folgenden Versuchen sagen, welche bei 100° ausgeführt sind.

Amidirung des Anilins und der Essigsäure bei 100°.

Factor = 0,3921.

No.	Factoren.	1 Stde.	2 Stdn.	4 Stdn.	8 Stdn.
8	0,3910	14,25	25,62	34,67	49,32
9	0,3924	—	—	—	—

	12 Stdn.	24 Stdn.	36 Stdn.	48 Stdn.	72 Stdn.
8	54,97	—	71,27	74,31	—
9	—	66,62	—	—	78,43

96 Stdn.	144 Stdn.	240 Stdn.	312 Stdn.	384 Stdn.	456 Stdn.
80,81	—	85,07	—	—	—
—	82,48	84,20	84,93	84,91	85,31

Im Anschluss an diese Versuche fügen wir noch die Untersuchung der Bildung von Acetanilid bei gewöhnlicher Zimmertemperatur.

Amidirung des Anilins und der Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Factor = 0,3921.

No.	Factoren.	Tage.	Proc. d. Amidirg.
10	0,3921	2	1,13
		5	5,44
		12	8,22
		31	12,25
		59	25,54
		137	43,77

Auch in dieser Reihe lässt sich die Beschleunigung der Reaction erkennen. In den ersten beiden Tagen werden 0,56 pCt. pro Tag amidirt; in den folgenden drei Tagen

aber 1,43 pCt. pro Tag; dann fällt die tägliche Anilidbildung auf 0,37 pCt. zwischen dem 5. und dem 12. Tage.

Wir wollen jetzt die gewonnenen Resultate vergleichen, um den Einfluss der Temperatur auf die Bildung des Acetanilids klarer darzulegen.

Die Wechselwirkung zwischen dem Anilin und der Essigsäure fängt schon bei gewöhnlicher Temperatur an. Essigsaures Anilin kann nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, aufbewahrt werden. Acetanilid bildet sich, wennschon zunächst in sehr kleiner Menge. Nach vier Monaten ist die Hälfte des Anilids gebildet, welches unter diesen Umständen entstehen kann.

Die Temperaturerhöhung hat eine grössere Amidirungsgeschwindigkeit zu Folge. In allen Fällen, bei jeder Temperatur, ist die Geschwindigkeit auf dieselbe Weise während der ganzen Dauer der Reaction vertheilt. Die grösste Geschwindigkeit ist immer zu Anfang der Reaction (wobei eine vorübergehende Beschleunigung zu beobachten ist), sodann vermindert sie sich allmählich und wird zuletzt gleich Null. Die Zeit, die erforderlich ist, sogar unter den günstigsten Bedingungen die Reaction zu Ende zu führen, rechnet man nach Stunden; sie ändert sich im Zusammenhange mit der Temperatur.

Um die Bildung des Acetanilids bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, werden folgende zwei Zusammenstellungen genügen, von denen eine die Zeit angiebt, welche bei verschiedenen Temperaturen nöthig ist, um eine bestimmte Gewichtsmenge Acetanilid zu bilden; die andere Zusammenstellung giebt die Menge Acetanilid an, welche sich in einer bestimmten Zeit bildet. In beiden Fällen ist es rathsam, die Einheiten nicht zu gross zu wählen, da alsdann die Verschiedenheiten am grössten ausfallen.

Die folgende Zusammenstellung giebt bei verschiedenen Temperaturen die Zeit an, die erforderlich ist, um etwa 12 pCt. Acetanilid zu bilden.

Temperatur.	Zeit.	Proc. d. Amidirung.
Zimmertemperatur	31 Tage	12,25
100°	1 Stunde	14,25
125°	15 Minuten	12,27
155°	5 „	12,30

Um die angegebene Menge Acetanilid zu bilden, ist also bei 125° dreimal so viel Zeit nöthig, bei 100° 12 Mal so viel, bei der Zimmertemperatur ungefähr 9000 Mal so viel Zeit, als bei 155°. Das Verhältniss des Zeitaufwandes ist kein constantes, sondern es ändert sich, und mitunter stark, je nach den Quantitäten Acetanilid, deren Bildung man in Vergleich zieht.

Zur zweiten Zusammenstellung wird als Zeiteinheit eine Stunde gewählt, und somit bei verschiedenen Temperaturen die Anfangsgeschwindigkeit der Acetanilidbildung verglichen:

Temperatur.	Anfangsgeschwindigkeit.
100°	14,25
125°	33,19
155°	58,28

Bei 125° bildet sich mehr als doppelt so viel, bei 155° mehr als viermal so viel Anilid, als bei 100°. Auch ist dieses Verhältniss kein constantes; wo man kleinere Zeitintervalle vergleichen kann, da sind die Unterschiede grösser und zeigen einen grösseren Einfluss der höheren Temperatur.

Temperatur.	30 Minuten.	15 Minuten.
125°	22,58	12,27
155°	47,70	34,71

Hier ist das Verhältniss 1:2 und sogar 1:3, bei dem Vergleich der Anfangsgeschwindigkeit aber nur 1:1,75.

Schliesslich sei ein Vergleich zwischen der Amidirungs- und der Aetherificirungsgeschwindigkeit der Essigsäure angestellt; die Fähigkeit der Essigsäure, einerseits mit Anilin, andererseits mit Aethylalkohol und Phenol, unter Eliminirung von Wasser, Anilid resp. Aether zu bilden, soll also verglichen werden.

Folgende Gleichungen erläutern die Reactionen:

$$C_6H_5 . H_2N + C_2H_4O_2 = C_6H_5 . (C_2H_3O) HN + H_2O.$$
$$C_2H_5 (HO) + C_2H_4O_2 = C_2H_5 (C_2H_3O)O + H_2O.$$
$$C_6H_5 (HO) + C_2H_4O_2 = C_6H_5 (C_2H_3O)O + H_2O.$$

Zeit.	Temperatur.	Aethylacetat.	Phenylacetat.	Acetanilid.
1 Stunde	155°	46,95	1,11	58,28
4 Stunden	155°	63,72	1,38	73,61
4 „	100°	25,8	—	34,67
8 „	100°	41,2	—	49,32

Die Data für die Bildung von Aethylacetat bei 100° sind den Versuchen von Berthelot und Péan de St. Gilles entnommen, die anderen sind Versuche von mir und stellen Procente der amidirten, resp. ätherificirten Essigsäure dar. Diese Zusammenstellung zeigt, dass die Amidirung der Essigsäure viel schneller erfolgt, als ihre Aetherificirung, sogar wenn man zum Vergleich die normalen primären Alkohole nimmt, deren Geschwindigkeiten, sowie Grenzen der Aetherificirung unter allen Alkoholen die höchsten sind. Für das phenolessigsaure System, welches man vielleicht eher mit dem anilinessigsauren System vergleichen könnte, ist ein solcher Vergleich noch unvortheilhafter.

II.

Wie bei der Aetherbildung aus Alkoholen und Säuren zwei entgegengesetzte Reactionen stattfinden — die Bildung des Aethers und dessen Zersetzung durch Wasser —, so auch bei der Anilidbildung. Die eben untersuchte Geschwindigkeit der Anilidbildung war die differentielle Geschwindigkeit der Bildung des Anilids und dessen Zersetzung durch das gebildete Wasser. Die Gleichheit der Geschwindigkeiten dieser beiden Reactionen führt das anilinessigsaure System zum Gleichgewicht, es tritt eine Grenze der Acetanilidbildung ein.

Das Vorhandensein einer Grenze bei der Wechselwirkung des Anilins und der Essigsäure zu constatiren, ist nicht schwierig. Jede der oben angeführten Versuchsreihen (ausser der nicht beendeten, bei Zimmertemperatur ausgeführten Reihe) zeigt, dass die Acetanilidbildung zum Stillstand kommt.

Da indessen die Grenzen sich ungleich bei verschiedenen Temperaturen erweisen, so glaubte ich noch durch folgende Versuche, welche bei 135° und 145° ausgeführt sind, dieses bekräftigen zu müssen.

Amidirung der Essigsäure und des Anilins bei 135°.

Factor = 0,3921.

No.	Factor.	168 Stdn.	216 Stdn.	240 Stdn.
11	0,3921	82,30	82,25	82,65

Amidirung der Essigsäure und des Anilins bei 145°.

No.	Factor.	168 Stdn.	216 Stdn.	240 Stdn.
12	0,3921	81,26	81,28	81,17

Wie bei den vorherigen Reihen der Versuche sind auch hier die Grenzen bei verschiedenen Temperaturen verschieden. Folgende Tabelle enthält sämmtliche ermittelte Grenzen:

Temperatur.	Grenzen.
100°	85,05 pCt.
125°	83,11 „
135°	82,39 „
145°	81,22 „
155°	79,68 „

Bei der grossen Uebereinstimmung der einzelnen Versuche und der grossen Verschiedenheit der Grenzen bei verschiedenen Temperaturen kann diese Verschiedenheit als bewiesen betrachtet werden.

Dass ich ausführlich die Verschiedenheit der Grenzen der Acetanilidbildung bei verschiedenen Temperaturen erörtert habe, hat seinen Grund darin, dass Berthelot und Péan de St. Gilles bei ihren Versuchen über die Aetherbildung die Gleichheit der Grenze der Aetherbildung bei verschiedenen Temperaturen ermittelten. Wenn man solche begrenzte Reactionen, wie die angeführten, untersucht, so können theoretisch betrachtet beide Fälle, die Constanz, sowie die Verschiedenheit der Grenze, vorkommen.

Wie schon mehrmals gesagt, ist die Grenze bei der Wechselwirkung zweier Körper bei constanter Temperatur durch die Gleichheit der Geschwindigkeiten zweier entgegengesetzter Reactionen bedingt. Denken wir uns, dass die

Temperatur verändert ist; wenn sie die Geschwindigkeiten der beiden Reactionen gleichmässig verändert hat, so kann die Grenze nicht variiren. Dieses ist bei der Aetherbildung der Fall. Die Temperatur kann aber die Geschwindigkeit der beiden entgegengesetzten Reactionen in verschiedener Weise verändern; sodann wird die Grenze mit der Temperatur variiren. Dieses ist der Fall bei der Bildung des Acetanilids, und eine nähere Betrachtung, wie die Grenzen sich mit der Temperatur verändern, wird uns zeigen, welche der beiden entgegengesetzten Reactionen an Geschwindigkeit stärker, als die andere, zunimmt.

Wie aus der Tabelle zu sehen ist, erniedrigen sich die Grenzen mit steigender Temperatur. Zunächst ist diese Erniedrigung gering, jedoch von 125° an haben wir für je 10° folgende Decremente der Grenze: 0,72 pCt., 1,17 pCt. und 1,54 pCt. Die letzte grösste Differenz entspricht dem Temperaturintervall von 145°—155°. Diese Data beweisen, dass die Temperaturerhöhung die Geschwindigkeit der Zersetzung des Acetanilids durch Wasser erhöht und um so mehr, je höher die Temperatur steigt. In dem Maasse, als die Zersetzung des Acetanilids überhand nimmt, erniedrigen sich die Grenzen, wenn die Temperatur der Einwirkung des Anilins auf die Essigsäure steigt.

III.

Die Zersetzung des Acetanilids durch Wasser:

$$C_6H_5 . (C_2H_3O)HN + H_2O = C_6H_5 . H_2N + C_2H_4O_2,$$

sorgfältig zu studiren, ist mir nicht gelungen, wegen der Einwirkung von Wasser auf das Glas der Röhrchen bei der Versuchstemperatur. Die Versuche werden dadurch inexact, ja sogar unmöglich, denn nach langem Erwärmen zerfallen die Röhrchen. Ich habe diesem Uebelstand vorzubeugen gesucht durch Zusetzen von $^1/_{1000}$ Essigsäure zum Wasser. Bei kleinen Quantitäten Wasser (von 25—30 Mgrm.), welche man für jeden Versuch nimmt, lässt sich eine solche kleine Zugabe von Essigsäure nicht bestimmen. Diese Modification hat aber wenig genützt, und von einigen Dutzenden Röhrchen konnten nur zwei nach ziemlich langem Erwärmen untersucht werden.

Zunächst wurde Acetanilid im Röhrchen abgewogen, dann die nöthige Quantität Wasser zugegeben, das Röhrchen zugeschmolzen und wieder gewogen. Es wurden moleculare Verhältnisse von Acetanilid und Wasser genommen, und die Einwirkung bei 155° vollzogen. Mehrere Male wurden die Röhrchen nach einigen Stunden untersucht, jedoch keine Einwirkung constatirt; vielleicht war die abgespaltene Essigsäure durch die Basen des Glases neutralisirt. Wie gesagt, nur zwei Röhrchen (beide mit $^1/_{1000}$ Essigsäure), welche genügend lange erhitzt waren, gaben folgendes Resultat:

1. Gemenge: 1 Mol. Acetanilid und 1,03 Mol. Wasser. 72 Stunden bei 155°. Zersetzt 19,75 pCt. Acetanilid, folglich unzersetzt gebliebenes Acetanilid (oder die Grenze) = 80,25 pCt.

2. Moleculare Quantitäten Acetanilid und Wasser. 192 Stunden bei 155°. Zersetzt 19,57 Acetanilid. Grenze = 80,43 pCt.

Die Schwierigkeit dieser Versuche und ihre geringere Genauigkeit erklärten zur Genüge die kleine Abweichung von etwa 0,5 pCt. bezüglich der Grenze. Bei dem entgegengesetzten System von Anilin und Essigsäure wurden für die Grenze 79,68 pCt. gefunden. Gewiss könnte man die Wirkung von Wasser bei diesen Versuchen dadurch unschädlich machen, dass man die Untersuchung des Systems:

$$C_6H_5 . (C_2H_3O)HN + H_2O + C_2H_4O_2$$

ausführte. Dieses habe ich jedoch nicht ausgeführt, weil das entgegengesetzte System: $1\,C_6H_5 . H_2N + 2\,C_2H_4O_2$ bei der Untersuchung, wie wir sogleich sehen werden, eine zu hohe Grenze (96,88 pCt.) gab, und somit die zersetzte Menge Acetanilid in diesem Falle nur 3,12 pCt. betragen konnte.

IV.

In diesem Abschnitt werde ich den Einfluss der chemischen Masse des Anilins und der Essigsäure auf die Vertheilung, sowie auf die Aenderung der Geschwindigkeit der Amidirung und deren Grenze besprechen.

1. Ueberschuss von Anilin. Bei allen hierher gehörigen Versuchen bleibt die Essigsäure immer im Verhältniss von 1 Mol. zu den sich vermehrenden Molekülen von

Anilin. Die folgende Tabelle zeigt, wie viel Procent Essigsäure in Acetanilid übergeführt sind. Wie viel Anilin in Acetanilid verwandelt wird, ist in der Tabelle nicht angegeben; dieses kann aber leicht aus den gegebenen Procentzahlen ermittelt werden. So ist bei der Einwirkung von 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. Essigsäure die amidirte Menge Anilin um die Hälfte geringer, als die Procentzahl der Essigsäure; bei der Wechselwirkung von 3 Mol. Anilin ist sie $^1/_3$ der angegebenen Procentzahl u. s. w. Alle Versuche sind bei 155° ausgeführt. Die diesbezüglichen Versuche, welche die Möglichkeit beweisen, die Essigsäure auch bei Ueberschuss von Anilin genau zu titriren, werde ich bei anderer Gelegenheit veröffentlichen.

No.	Moleküle Anilin auf 1 Mol. Essigs.	Factoren theoretischer.	Factoren Versuchsfactor.	15 Min.	1 Stde.	24 Stdn.	Grenze. (216 Std.)
	1	—	—	34,71	58,28	79,17	79,68
13	2	0,2439	0,2438	28,71	57,92 58,00	91,40	91,28 92,02
14	3	0,1769	0,1759	23,45	57,59	94,18	94,61
15	4	0,1412	0,1382	—	52,43	92,53	96,17
16	8	0,0746	0,0744	17,13	43,60	86,23	96,88 97,57

Diese Tabelle zeigt einige interessante Einzelnheiten, die hervorgehoben werden müssen. Nimmt die Zahl der Moleküle des Anilins zu, so erhöht sich die Grenze zuerst rasch, sodann langsamer. Das zweite Molekül Anilin verursacht eine Erhöhung der Grenze um 11,89 pCt.; das dritte Molekül um 3,04 pCt.; das vierte um 1,56; die folgenden vier Moleküle Anilin zusammengenommen erhöhen die Grenze nur um 1,05 pCt. Die Wechselwirkung bleibt, auch in diesem letzten Falle, trotz grossen Ueberschusses an Anilin immer begrenzt, und nur 97,22 pCt. Essigsäure werden amidirt. Alles Angeführte konnte man nach den Versuchen von Berthelot und Péan de St. Gilles: „über den Einfluss der chemischen Masse der Alkohole und Säuren auf die Aetherificirung“ erwarten.

Die Geschwindigkeiten der angeführten Reactionen ergeben dagegen ganz unerwartete Resultate. Bei Gegenwart von überschüssigem Anilin vermindern sich die Geschwindigkeiten der Amidirung, und je grösser der Ueberschuss an Anilin, desto grösser ist die Verminderung. Sehr früh, schon bei der Einwirkung von 2 Mol. Anilin, ist die Verminderung während 15 Minuten zu bemerken. Aus den stündlichen Beobachtungen ergiebt sich eine solche Verminderung bei der Einwirkung von 3 Mol. Anilin. Die 24stündlichen Versuche geben zunächst eine Erhöhung, sodann aber, bei der Einwirkung von 4 Mol. Anilin, eine Verminderung der Geschwindigkeit. Ist einmal eine solche Verminderung eingetreten, so wird sie bei dem wachsenden Ueberschuss von Anilin immer intensiver. Auch in der Zeit, welche jedes System braucht, um an die Grenze zu gelangen, spricht sich die Verminderung der Geschwindigkeit aus; die Systeme mit 1, 2, 3 Mol. Anilin erreichen die Grenze binnen 24 Stunden, was bei 4, und hauptsächlich bei 8 Mol. Anilin nicht der Fall ist.

Man sollte meinen, dass beim Vermehren des einwirkenden Anilins auch die Fälle des Zusammentreffens der Moleküle der Essigsäure und des Anilins vermehrt seien; die Geschwindigkeit der Wechselwirkung müsste sich immer erhöhen. Die Versuche zeigen indessen, dass dem nicht so ist. Der Ueberschuss von Anilin wirkt in der nämlichen Weise, wie indifferente Lösungsmittel auf die Aetherificirung nach den Versuchen von Berthelot und Péan de St. Gilles. Die Verminderung der Geschwindigkeit durch indifferente Lösungsmittel ist begreiflich; unklar aber ist für mich, dass der Ueberschuss eines an der Reaction betheiligten Körpers ebenfalls eine solche hemmende Wirkung ausüben kann. Es muss angenommen werden, dass essigsaures Anilin als solches in der Lösung existirt, und der Ueberschuss von Anilin dem Uebergang desselben in Acetanilid hinderlich ist. Eine solche Wirkung ist nur dem Anilin, nicht der Essigsäure eigenthümlich.

2. Ueberschuss der Essigsäure. Die Menge des Anilins bleibt constant. Die folgende Tabelle giebt die Pro-

cente an, welche in Acetanilid übergeführt werden. Die Procente der amidirten Essigsäure kann man auf dieselbe Weise ermitteln, wie es oben bei dem Ueberschusse von Anilin angegeben war. Temperatur 155°.

No.	Moleküle Essigsäure auf 1 Mol. Anilin.	Factoren. theoretischer.	Versuchsfactor.	15 Min.	1 Stde.	24 Stdn.	Grenze.
	1	—	—	34,71	58,28	79,17	79,68
17	2	0,5633	0,5633	57,30	91,38	94,60	96,88
18	4	0,7207	0,7207	78,08	96,64	98,12	99,80

Der Ueberschuss an Essigsäure erhöht die Geschwindigkeit, sowie die Grenze der Amidirung des Anilins; bei 4 Mol. Essigsäure tritt alles Anilin in Wechselwirkung, die Reaction wird eine totale; es findet also keine Zersetzung des Acetanilids statt. Eine solche Wirkung der Essigsäure ist wahrscheinlich dem Vermögen derselben, mit Wasser ein Hydrat zu bilden, zuzuschreiben.

Die in dieser Abhandlung beschriebene Methode der quantitativen Bestimmung des essigsauren Anilins gedenke ich zur Erforschung der Amidirung anderer Amine, die keine alkalische Reaction zeigen, zu verwenden. Solche Amine sind z. B. Toluidin, Naphtylamin, Chinolin, Pyridin u. a., sowie ihre Substitutionsprodukte. Die nämliche Methode ist schon von mir zur Untersuchung der reciproken Verdrängung der Basen in homogenen Systemen und bei gewöhnlicher Temperatur angewandt worden. Diese letzten Versuche, die ich baldigst zu veröffentlichen hoffe, zeigen, dass die Methode nicht nur bei den essigsauren Salzen sich bewährt, sondern überhaupt für die Bestimmung derjenigen Salze oben genannter Amine verwendet werden kann, deren Säure sich alkalimetrisch genau bestimmen lässt.

St. Petersburg, Ende Juni 1882.

Die Hydrate des Berylloxyds;

von

J. M. van Bemmelen.

Bei meinen Untersuchungen[1]) über die Zusammensetzung der amorphen Hydrate von SiO_2, MnO_2 und SnO_2, sowie über die Wirkungen, die sie in Lösungen von Säuren, Alkalien und Alkalisalzen hervorbringen, stellte sich heraus, dass die Zusammensetzung derselben keinen einfachen Formeln entspricht; sie ist sowohl abhängig von der Temperatur, als auch von der Art ihrer Bereitung. Der Molecularzustand ändert sich beim Trocknen und beim Erhitzen, und damit auch der Hydratwassergehalt.

Bei ähnlichen (später zu veröffentlichenden) Untersuchungen über die gelatinösen Hydrate des Eisen-, Aluminium- und Chromoxyds ergab sich ein gleiches Resultat. Für diese Hydrate sind bis jetzt eine grosse Zahl unter einander abweichender Formeln gegeben.

Aus allen Beobachtungen drängte sich mir die Betrachtung auf, dass solche, aus ihren Lösungen colloïdal abgeschiedene Hydrate noch in keinen dauernden Gleichgewichtszustand gekommen sind — dass sie sowohl beim Trocknen (ohne Temperaturerhöhung), als auch beim Erwärmen sich allmählich ändern, — dass sie also fast nie homogen sind, und dadurch scheinbar dem Gesetze der einfachen chemischen Proportionen nicht entsprechen. Jedoch scheint es, dass sie unter bestimmten Umständen in einen solchen Zustand gebracht werden können, dass sie nicht allein ganz homogen werden, sondern auch chemische Verbindungen (in unserem Falle Hydrate) repräsentiren, die innerhalb weiter aus einander liegender Temperaturgrenzen beständig und nach einer einfachen Formel zusammengesetzt

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 324 u. 379; auch Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 1467.

sind. In dieser Hinsicht sind die oben erwähnten Hydrate noch nicht untersucht.

Im Berylloxydhydrat glaube ich eine Substanz gefunden zu haben, die für meine Ansicht einen Beweis liefert. Es ist dieses vielleicht um so mehr von Interesse, weil ein Streit darüber entstanden ist[1]), ob dem Hydrate die Formel $BeO.H_2O$ (der Magnesia und dem Kalk entsprechend), oder die Formel $Be_2O_3.3H_2O$ (den colloïdalen Hydraten des Aluminiumoxyds und der Erden analog) zukommt.

Die Zusammensetzung des Berylloxydhydrats ist bis jetzt noch nicht entscheidend festgestellt. Weeren[2]) fand für das Hydrat, welches aus einer Salzlösung durch Ammoniak niedergeschlagen wurde:

bei 100°—105° getrocknet, nach $4^1/_2$ Stunden	$BeO.1{,}07\,H_2O$
„ 100°—105° „ „ 25 „	$BeO.1{,}01\,H_2O$
Schaffgotsch[3]) hatte früher gefunden:	$BeO.1{,}33\,H_2O$

Weeren's Substanz ist jedoch nicht rein gewesen; sie enthielt Kohlensäure. Auch verlor sie zwischen 105° und 150° fortwährend Wasser (und Kohlensäure?), und wurde zu $BeO.{}^3/_4H_2O$. Ueber Schwefelsäure getrocknet enthielt sie mehr als ein Molekül Hydratwasser (1,5 Mol. H_2O).

Es leuchtet jetzt ein, dass die damalige Annahme, dass die Zusammensetzung bei 100° die wahre Zusammensetzung der Verbindung ist, und dass das mehrere Wasser, unter 100° in trockner Luft gebunden gebliebene, hygroskopisches Wasser sein sollte, unhaltbar ist; um so mehr, da über 100° schon eine weitere Zersetzung anfängt. Es würde daraus eher folgern, dass die Zusammensetzung des Hydrats keine constante ist, sondern mit der Temperatur variirt. Später hat Atterberg[4]) das Hydrat untersucht. Seine Mittheilungen geben keine Garantie, dass er eine constante Zu-

[1]) Nilson und Petterson, Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 381, 906; **13**, 1451, 2035. L. Meyer, das. **11**, 576; **13**, 1780. Reynolds, Chem. News **42**, 273.

[2]) Pogg. Ann. **92**, 91.

[3]) Das. **50**, 183.

[4]) Kon. Svenska Vet. Akad. Handl. **12**, No. 5, 1 (1873).

sammensetzung erreicht hat, obgleich er der erste war, welcher den Kohlensäuregehalt bestimmte. Er presste den feuchten Niederschlag aus und unterwarf ihn einem warmen, trocknen Luftstrome.

Er erhielt in zwei Präparaten:

$BeO . 3,48 H_2O$ nebst 0,07 Mol. CO_2
$BeO . 3,38 H_2O$ „ 0,037 „ CO_2.

Seine Formel $3 (BeO . H_2O) . 7 H_2O$ ist ganz willkürlich.
Bei 100° fand er $BeO . 1,04 (H_2O)$ (nur eine Analyse).
Wurde das Hydrat bereitet durch Lösen des gefällten Hydrats in Kali, und Kochen nach Verdünnung mit Wasser, wobei es sich wieder abschied, so erhielten:

Weeren 1,04 und 1,15 Mol. H_2O
Atterberg 1,35 Mol. H_2O (noch kalihaltig: 0,4 %).

Die Zusammensetzung des Berylloxydhydrats ist also noch ganz unsicher.

Bei einer ausführlichen Untersuchung des Hydrats, welches 1) aus einem Salze durch Ammoniak gefällt, 2) aus der Kalilösung durch Verdünnen mit Wasser und Kochen abgeschieden war, hat sich ergeben, dass auf diese Weise zwei verschiedene Hydrate erhalten werden, die ich α und β nenne.

Bereitung des gelatinösen Hydrats β. Beryllоxydhydrat (von Trommsdorff) wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak fast neutralisirt; beim Erhitzen schied sich alles Eisenoxyd mit etwas Berylloxyd ab. Hierauf wurde das Filtrat in concentrirte Ammonium-Carbonat-Lösung gegossen und von einem sich nicht lösenden Theil abfiltrirt. Das Filtrat wurde in einer grossen Platinschale eingedampft, der Rückstand mit Fluorwasserstoffsäure behandelt unter Zusatz von Fluorkalium. Nachdem dann in heissem Wasser gelöst und nochmals von einem gebliebenen Rückstand durch einen Platintrichter filtrirt war, schied sich beim Abkühlen das Doppelsalz von Fluorberyllkalium aus, welches mit Schwefelsäure zersetzt wurde. Die Lösung des Sulfats wurde mit Ammoniak niedergeschlagen und in einem von der Luft abgeschlossenen Apparat unter Mithülfe eines Linnemann'-

schen Hahns mit kaltem Wasser ausgewaschen. Diese Operation war sehr langwierig.

Die Substanz wurde sodann in einem Strome kohlensäurefreier Luft getrocknet und möglichst fein zerrieben.

Dem ungeachtet wurde bei der Analyse dieses Pulvers die Zusammensetzung[1]: $BeO . 1,61 (H_2O) . 0,025 (CO_2)$ gefunden, so dass eine Aufnahme von Kohlensäure nicht ganz vermieden war.

Das an der Luft ausgewaschene und an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknete Hydrat enthielt nicht bedeutend viel mehr Kohlensäure. Sobald die ausgewaschene Gallerte lufttrocken geworden war, wurde sie analysirt und folgende Zusammensetzung gefunden:

$$BeO . 2,63 (H_2O) . 0,05 (CO_2).$$ [2]

Bereitung des Hydrates α (körnig). Das Hydrat β wurde in Schwefelsäure gelöst, mit Kali niedergeschlagen und durch ein Uebermaass davon gelöst; dann mit viel Wasser verdünnt und gekocht. Eine körnige Substanz setzte sich bald ab, und wurde in einem eigens dazu construirten Apparat mit kochend heissem Wasser unter Abschluss der Luftkohlensäure ausgewaschen, was viel schneller von Statten ging, als beim gelatinösen Hydrate, und schon einen anderen Molecularzustand anzeigte. Dieses Hydrat war vollständig frei von Kohlensäure.[3]

---

[1]) Gefunden:

BeO	52,96
H_2O	45,05
CO_2	1,99
	100,00

[2]) Gefunden:

BeO	33,63
H_2O	63,42
CO_2	2,95
	100,00

[3]) 0,621 Grm. ergaben bei der Kohlensäurebestimmung nur 0,2 Mgrm. Gewichtszunahme im Natronkalkrohr.

Anfangszustand und Zusammensetzung.		Im feuchten Raum bei Zimmertemperatur.	Im trockn. Raum bei Zimmertemperat.	100°	180°	204°	212°	215°–220°	235°	250°	265°	280°
Nach 100°	1,0	1,2 (nach 5 T.)	1,00	1,00	1,00	0,99 nach 2 St.)	0,95 (nach 2 St.)	—	—	0,20 (nach 2 St.)	—	—
		1,5 [1] (6 W.)	—	—	1,00	—	—	0,54 (nach 3 St.) 0,18 (12 St.)	0,16 (nach 2 St.)	—	0,14 (nach 2 St.)	0,137 (nach 2 St.)
Nach 180°	1,0	1,3 (nach 5 T.) 1,5 (6 W.)	1,00	—	—	—	—	bei 220° 0,49 (nach ½ St.)	—	—	—	—
Nach 220° (kurze Erhitzung.)	0,5	1,5 (4 W.)	0,52	0,50	—	—	—	—	—	—	—	—
Nach 220°—280° (lange Erhitzung.)	0,137	1,2 (4 W.)	0,42 (nach 2 T.) 0,18 (4 W.)	0,18 0,18 [2]	—	—	—	—	—	—	—	—
Nach Glühen (Ofen Hempel) 3 Stunden.	0,00	0,07 (3 W.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

St. bedeutet Stunde, T. = Tage, W. = Woche. Der Zusatz nach bedeutet, dass die Operation nach der angegebenen Zeit unterbrochen wurde. Sonst, wo dieser Zusatz fehlt, ist die Operation wiederholt, bis die Zunahme oder Abnahme des Gewichts aufhörte, oder (im Falle des Erhitzens) wenigstens nach 3—4 Stunden nur einen Bruchtheil eines Milligramms betrug.

Die Zahlen, welche in den horizontalen Reihen neben einander stehen, betreffen dieselbe Menge Substanz, die den aufeinander folgenden Operationen ausgesetzt wurde, und deren Anfangszustand und Zusammensetzung in der 1. Spalte angegeben ist.

[1]) In Zimmerluft wurde die Zusammensetzung: $BeO \, . \, 1,05 \, (H_2O)$.

[2]) Nach Digeriren mit Wasser blieb die Zusammensetzung im trocknen Raum ungeändert: $BeO \, . \, 0,18 \, (H_2O)$.

Tabelle II. Gehalt an Hydratwasser des Berylloxydhydrates, y (in Molekülen).
(Kohlensäurefrei berechnet.)

Anfangszustand und Zusammensetzung.		Im feucht. Raume bei Zimmer-temperat.	Im trockn. Raume bei Zimmer-temperat.	50° im trockn. Raum.	75° im trockn. Raum.	100°	125° im trocknen Raume.	150° im trocknen Raume.	180° im trocknen Raume.	190° 200° im trocknen Raume.	215°-217°	220°—300°
An der Luft getrocknet	2,77	± 4,0 (20 T.)	1,44 (20 T.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nach Verweilen im trocknen Raume	1,47	± 3,5 (40 T.)	1,47 (6 T.)	1,42 (nach 3 St.)	—	Im trockn. Raume 1,2 (7 St.)	--	1,02	0,995 (2½ St.)	0,995 (2 St.)	—	b. 240° 0,45 (nach 2 St.) b. 260° 0,42 (nach 2 St.)
			1,47 (6 T.)	1,39 (26 St.)	1,29 (11 St.)	1,18 (15 St.)	1,08 (14 St.)	1,02 (8 St.)	1,00[1] (11 St.)	1,00 (nach 2 St.)	0,56 (2 St.)	b. 280° 0,36 (nach 2 St.)
Nach 180°	1,0	± 1,8 (32 T.)	1,08 (3 T.)	—	—	1,05 (2 St.)	—	—	—	—	—	—
Nach 180° und Digest. m. Wass.	—	—	—	—	—	1,05						
Nach 220°	0,54	± 1,8 (20 T.)	0,68 (7 T.)	—	—	0,68 (2 St.)	—	—	—	—	—	—
Nach 300°	0,36	± 1,6 (8 T.)	0,48 (constant 1½ Jahr)	—	—	0,48 (2 St.)	—	—	—	—	—	—
Nach Glühhitze	0,00	± 1,1 (16 T.)	0,04	—	—	0,00	—	—	—	—	—	—
Idem nach Digestion m. Wass.	—	—	0,04									

[1]) Ein Theil dieser Substanz wurde analysirt. Gefunden: $BeO . 0,986 H_2O . 0,014 CO_2$. Also kohlensäurefrei berechnet (d. h. nach Abzug der Kohlensäure als kohlensaures Berylloxyd) ist die Zusammensetzung bei 180°: $BeO . H_2O$.

In den Tabellen I und II sind die Ergebnisse der Untersuchung zusammengestellt. Die Versuchssubstanz wurde:

1) in einem dunklen Raum unter einer Glocke über Wasser gestellt und täglich gewogen. (Zahlen der zweiten Spalte: im feuchten Raume bei Zimmertemperatur.)

Die Substanz war auf einer gläsernen Schale in einer dünnen Schicht ausgebreitet. Unter diesen Umständen fand kein Niederschlag von Wassertropfen auf die Schale oder auf das Pulver statt.[1])

2) Ueber Schwefelsäure gestellt (Zahlen der dritten Spalte: im trocknen Raume bei Zimmertemperatur).

3) Im Luftbade auf eine constante Temperatur erhitzt (Zahlen der vierten und folgenden Spalten).

Die Substanz war in einem Wägefläschchen in einer dünnen Schicht enthalten. Bei allen Versuchen, die im trocknen Raume stattfanden, wurde ein Strom trockner und kohlensäurefreier Luft durch das Fläschchen geleitet. Die Bestimmung der Temperatur geschah durch zwei Thermometer, wovon der eine im Fläschchen, der andere ausserhalb desselben, in der Nähe seines Bodens, sich befand. Diese Thermometer differirten bei den Versuchen unter 200° nur um 1—2°.

Zur Beurtheilung der Genauigkeit der Zahlen in den Tabellen erwäge man, dass die Menge der Versuchssubstanz immer so viel betrug, dass eine Differenz von 0,01 Mol. Hydratwasser einer Gewichtszunahme oder Abnahme von 3—4 Mgrm. entsprach.

I. Hydrat *α*.

Dieses bildet ein höchst feines Pulver. Es hat in einem trocknen Raume die Zusammensetzung: $BeO.H_2O$[2]), welche

---

[1]) Diese Methode ist ausführlicher beschrieben in meiner Abhandlung über die Hydrate der Zinn-, Silicium- und Mangan-Dioxyde in den „Archives Neerlandaises" 15, 331.

[2])

	Gefunden.	Berechnet.
BeO	58,30	58,23
H_2O	41,70	41,77

bis 200° unverändert bleibt. Dann fängt aber eine Dissociation an, die ein Maximum bei ungefähr 215° zeigt. Die Zersetzung ist sehr gering zwischen 200° und 210°, aber über 210° und unter 220° — etwa bei 215° — steigt sie, so dass in verhältnissmässig kurzer Zeit ungefähr ein halbes Molekül ausgetrieben ist. Ich habe dieses wiederholt bestätigt. Die Dissociation geht bei dieser Temperatur noch weiter, aber sehr langsam, wie aus den folgenden Bestimmungen sich ergiebt:

Erhitzen bei 215°—220°.

	Mol. H_2O verloren.
Nach 2 Stunden	0,477
Nach weiteren 2 Stunden	0,178
„ „ 2 „	0,110
„ „ 2 „	0,033
„ „ 2 „	0,020
„ „ 2 „	0,002

Zusammen 0,82 H_2O. Es blieb $BeO \cdot 0,18\,H_2O$ übrig.

Die Dissociation wird also äusserst gering, wenn die Zusammensetzung $5(BeO) \cdot H_2O$ (ungefähr) erreicht ist. Auch bei 250°, 280°, 300° schreitet sie sehr langsam fort, so dass das letzte Zehntel-Molekül Hydratwasser erst bei Glühhitze, für einen kleinen Theil selbst erst bei sehr starker Glühhitze (im Hempel'schen Ofen) ausgetrieben wurde.

Aus einem mit Wasserdampf gesättigten Raum nimmt das körnige Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur eine kleine Menge Wasser auf, nur $^1/_4$—$^1/_2$ Mol. betragend. Dieses Wasser ist sehr schwach gebunden, denn in der Zimmerluft wird es grösstentheils wieder abgegeben.

Das Hydrat ändert sich nicht zwischen gewöhnlicher Temperatur und ungefähr 200°. Aber nachdem es eine kurze Zeit auf 215°—220° erhitzt worden ist, und ungefähr die Zusammensetzung $BeO \cdot 0,5\,(H_2O)$ bekommen hat, ist es dauernd verändert. Obgleich es bei 15° ungefähr noch 1 Mol. Wasser im feuchten Raume aufnimmt, hält es dieses Wasser nur schwach gebunden, und verliert es wieder ganz im trocknen Raume.

Nach längerem Erhitzen des Hydrats auf 220° bis 280°, wodurch der Wassergehalt auf ungefähr 0,13 Mol. gesunken war, hat es noch eine weitere Veränderung erfahren. Es nimmt im feuchten Raume wieder langsam 1 Mol. Wasser auf, kehrt aber im trocknen Raume allmählich zum früheren Zustand zurück (0,18 H_2O).

Nach der Glühhitze verhält es sich ebenso; nach stärkerer Glühhitze hat es alles Anziehungsvermögen zu Wasser verloren.[1]

Das seines Hydratwassers beraubte Berylloxyd löst sich nicht mehr in kalter verdünnter Schwefelsäure, wohl aber beim Kochen.

II. Gelatinöses Hydrat β.

Dieses bildet ein feines Pulver. Es nimmt bei gewöhnlicher Temperatur im feuchten Raume eine bedeutende Menge Wasser auf.

Dieses Vermögen wird selbst beim Erhitzen auf 100° wenig verändert. Doch hat das Hydrat eben so wenig wie andere colloïdal abgeschiedene Hydrate eine constante Zusammensetzung.

Dieselbe Menge Substanz wurde hinter einander Stunden lang in einem trocknen Luftstrom erst bei 50°, dann bei 75°, 125°, 150°, 180° erhitzt und von Zeit zu Zeit gewogen.

Das Erhitzen wurde so lange bei derselben Temperatur fortgesetzt, bis der Gewichtsverlust in einigen Stunden unbedeutend war, oder weniger als 1 Mgrm. betrug. Es ergab sich, dass bei 50° die Zusammensetzung stehen blieb auf ungefähr $BeO . 1,39\, H_2O$); bei 175° $BeO . 1,29\, H_2O$; bei 100° $BeO . 1,18\, H_2O$; bei 125° $BeO . 1,08\, H_2O$.[2]

---

[1] Dass die stark geglühte Substanz im feuchten Raume noch 0,07 Mol. H_2O aufgenommen hat, beweist wohl nur, dass ein kleiner Theil derselben noch nicht in den neuen Zustand übergegangen war.

[2] Bei der Berechnung dieser Zahlen ist die kleine Menge Kohlensäure, welche das Hydrat enthielt (0,025 Mol.), als Berylliumcarbonat in Abzug gebracht. Ohne dieses wäre der Wassergehalt ein wenig niedriger, z. B. bei 100°: $BeO . 1,15\, H_2O . 0,025\, CO_2$. Bei 180° ist ungefähr die Hälfte der Kohlensäure ausgetrieben.

Erst zwischen 150° und 180° wurde die Zusammensetzung $BeO . H_2O$ erreicht. Zur Controle wurde ein Theil des Pulvers analysirt.

Gefunden.	Gefunden. Nach Abzug des Beryllcarbonats.	Berechnet für $BeO H_2O$.
57,70 % BeO	58,23 % BeO	58,23 % BeO.
1,50 „ CO_2		
40,80 „ H_2O		
100,00		

Die Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$BeO . 0,985 H_2O\ 0,015 CO_2;$$

also nach Abzug des Berylliumcarbonats: $BeO H_2O$. Zwischen 180° und 200° bleibt die Zusammensetzung constant (es wird nur Kohlensäure ausgetrieben).

Ueber 200°, etwa bei 215°, erleidet dann das Hydrat β dieselben Veränderungen wie das körnige α, nur scheint es, dass die weitere Entwässerung noch langsamer fortschreitet. Die theilweise entwässerte Substanz nimmt in feuchter Luft bei + 15° etwas mehr Wasser auf, als das dehydratirte α-Hydrat (bei gleicher Zusammensetzung). Aber selbst nach wochenlangem Verweilen im feuchten Raume ist dieses Wasser nur für einen kleinen Theil fester aufgenommen. Es wird im trocknen Raume grösstentheils wieder abgegeben. Der Hydratwassergehalt wurde:

Vom anfänglichen Gehalt 0,5 H_2O, nach Verweilen im feuchten Raume:

Im trockn. Raum.	Bei 100°.	
0,68 H_2O	0,67 H_2O	auch nach wiederholtem Verweilen im feuchten Raume.

Vom anfängl. Gehalt 0,30 H_2O, nach Verweilen im feuchten Raume:

Im trockn. Raum.	Bei 100°.	
0,4 H_2O	0,4 H_2O	auch nach wiederholtem Verweilen im feuchten Raume.

Die Zahlen sind jedoch wenig verschieden von denjenigen des Hydrates α unter denselben Umständen.

Es war von Interesse zu untersuchen, ob die beiden Hydrate sich in dem sogenannten Absorptionsvermögen gegenüber Salzen in wässrigen Lösungen ungleich verhielten.

Es stellte sich heraus, dass das Hydrat β ebenso wie die Hydrate von SiO_2, MnO_2, SnO_2 (dies. Journ. [2] 23, 324 und 379), und wie ich es seitdem auch bei den Hydraten von Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3 beobachtet habe, dieses Vermögen besitzt, dass es aber dem Hydrat α fehlt.

100 Mol. Hydrat wurden längere Zeit mit 100 Ccm. einer Lösung von Kaliumsulfat[1]) von bestimmter Stärke geschüttelt:

	Mol.			Mol.
Hydrat β	10 K_2SO_4	in 100 Ccm.	Absorbirt wurden	0,5 K_2SO_4
„ β	25 „	„ 100 „	„ „	1,9 „
„ α	25 „	„ 100 „	„ „	Nichts.

III. Magnesiumoxydhydrat.

Die Frage wurde nun gestellt, in wie weit das Berylloxydhydrat α mit dem ihm verwandten Magnesiumoxydhydrat übereinstimmt oder von diesem verschieden ist.

In Mendelejef's Tabelle ist Beryllium das erste, Magnesium das zweite Glied der zweiten Gruppe.

Die Analyse meiner über Schwefelsäure getrockneten Substanz[2]) ergab:

	Gefunden.	Berechn. f. $MgO.H_2O$.
MgO	68,65 %	68,96 %
H_2O	31,35 „	31,04 „
	100,00	100,00

Berzelius, Rees, Deville fanden die Zusammensetzung 69,4, 69,5, 68,3 % MgO.

Die Resultate der Untersuchung nach dem Verhalten des Hydrates sind in Tab. III (s. S. 238) zusammengestellt. Es ergiebt sich daraus:

1) Dass es innerhalb weiterer Temperaturgrenzen als das Berylloxydhydrat die Zusammensetzung: $MgOH_2O$ hat; es behält diese nämlich im trocknen Raum von gewöhnlicher

[1]) 1 Mol. bedeutet das Moleculargewicht in Milligrammen.

[2]) Sie wurde aus einer Magnesiumsulfatlösung durch kohlensäurefreies Ammoniak niedergeschlagen, und, wie oben, unter Abschluss von Kohlensäure filtrirt, ausgewaschen und getrocknet über Schwefelsäure, dann schnell zerrieben und wieder über Schwefelsäure getrocknet.

Temperatur an bis über 350°. Zwischen 350° und schwacher Glühhitze verliert es sein Hydratwasser.

Tabelle III. Gehalt des Magnesiumoxydhydrats an Hydratwasser (in Molekülen).

Anfangszustand und Zusammensetzung.		Im feucht. Raum bei Zimmertemperat.	Im trockn. Raum bei Zimmertemperat.	100°	140°	200° 250° 300° 360°
Ueber Schwefelsäure getrocknet	1,06	2,66 (5 T.)	1,04	1,02	1,00	1,00
Nach 200°	1,00	2,60 (5 T.)	1,05	—	—	—
Nach Glühen	0,00	1,5 (5 T.)	1,05	0,97	0,96	0,96
Nach Glühen (Ofen Hempel) 3 Stunden	0,00	0,65 (4 W.)	0,46	0,46	0,46	0,46
Idem, nach wiederholter Befeuchtung mit Wasser.	0,00	—	0,56	0,56	0,56	0,56
Nach Glühen (Ofen Hempel) 22 Stunden	0,00	0,14 (4 T.)	0,05	0,04	—	—

2) Dass es unter 350° nicht molecular geändert wird. Die über Schwefelsäure getrocknete und nicht erhitzte Substanz nimmt bei Zimmertemperatur ziemlich schnell Wasser auf, in feuchter Luft bis $MgO . 2,6 H_2O$. Nachdem sie auf 200° erhitzt worden ist, hat sie dieses Vermögen nicht verloren.

3) Nach dem Glühen (Rothglühhitze) ist das Oxyd nur in soweit geändert, dass es im feuchten Raume eine kleinere Menge Hydratwasser über 1 Mol. aufnimmt ($MgO\ 1,5 H_2O$), aber sonst 1 Mol. Wasser so fest bindet, dass es dieses bis über 350° festhält ($MgO . H_2O$).

4) Dass bei stärkerem Glühen (einige Stunden im Hempel'schen Ofen) die analoge Erscheinung wie beim Berylloxyd zu Tage tritt. Es hydratirt sich im feuchten Raume

nur zum Theil, selbst wenn es mit Wasser digerirt wird. Dass es theilweise verändert ist, ist daraus ersichtlich, dass es:

5) beim anhaltenden Glühen im Hempel'schen Ofen (20 Stunden) nicht mehr Hydratwasser aufnimmt. Nach Digeriren mit Wasser wird es doch im trocknen Raume in kurzer Zeit wieder zu MgO.[1])

Diese Resultate stimmen auch mit verschiedenen früheren Beobachtungen[2]) überein.

Rose giebt an, dass die Magnesia, bei 300° aus Magnesia alba bereitet, sich stark mit Wasser erhitzt, aber nicht, wenn sie durch Glühen erhalten ist. Nach Ditte erhöht sich das spec. Gew. des aus Magnesiumnitrat bei 350°—440° — Dunkelrothglühhitze — Weissglühhitze — bereiteten Oxyds von 3,19 auf 3,20, 3,25, 3,57, und die Dichte der daraus gebildeten Hydrate von 2,32—2,60 (nämlich aus den bei 350°, 440° und bei Dunkelrothgluth erhitzten Oxyden). Auch werden die hydraulischen Eigenschaften (das Gestehen und Hartwerden des Oxyds in Wasser) durch die Erhitzung geändert.

Ob die Magnesia, nachdem sie durch stärkere Erhitzung dichter geworden ist, sich in verdünnter Schwefelsäure mit weniger oder mit mehr Wärmeentwicklung löst, darüber gehen Marignac's und Ditte's Versuche aus einander.

Schlüsse.

Berylloxydhydrat ist im körnigen Zustande (α) mehr als im gelatinösen Zustande (β) dem Magnesiumoxydhydrat ähnlich. Sie unterscheiden sich dadurch, dass das erstere bei 220° nach längerer Erhitzung die Aenderungen erleidet, welche bei der Magnesia erst bei heftiger Glühhitze auftreten. Das β-Berylloxydhydrat ist den Sesquioxydhydraten wie Al_2O_3 u. s. w. ähnlicher, das α-Berylloxydhydrat den Monoxydhydraten wie MgO und CaO.

---

[1]) Ditte erwähnt schon, dass die auf Weissglühhitze erhitzte Magnesia sich nicht wieder hydratirt. (Compt. rend. 73, 195.)

[2]) S. die Literatur bei Gmelin-Kraut 2, I. S. 427—429.

Das Hydrat *α* verhält sich, so zu sagen, mehr wie eine gewöhnliche chemische Verbindung. Dieser so oft benutzte Ausdruck enthält, genau besehen, keinen streng definirten Begriff. Doch lässt sich behaupten, dass zur Charakteristik dieses Begriffs vor allem das Vorhandensein zweier Eigenschaften gehört: 1) dass die Zusammensetzung durch eine Formel nach einfachem Zahlenverhältniss ausgedrückt werden kann, und 2) dass die Substanz sich nicht im labilen Gleichgewichtszustande befindet, sondern innerhalb gewisser Grenzen der Temperatur constante Zusammensetzung zeigt.

Es ist aber selbstverständlich, dass die letztere Eigenschaft nur einen relativen Werth hat. So z. B. liegen diese Temperaturgrenzen für das Hydrat der Magnesia weiter auseinander, als für das Hydrat des Berylloxyds. Die Grenzen, innerhalb welcher möglicher Weise die Bildung eines zweiten, im trocknen Raum beständigen Hydrats ($MgO.2H_2O$) anfängt, ist nicht bekannt; die höchste Grenze, bis zu welcher das erste Hydrat stabil ist, liegt für $MgO.H_2O$ zwischen 350° und anfangender Glühhitze, für $BeO\,H_2O$ zwischen 200° und 215°. Ueber diese Temperaturen hinaus werden die Verbindungen zersetzt, und erleidet das Berylloxyd dabei zu gleicher Zeit eine solche moleculare Aenderung, dass es sich nicht mehr mit Wasser verbindet. Die Magnesia dagegen braucht dafür eine sehr starke Glühhitze.

Das Hydrat *β* zeigt die zwei oben genannten Eigenschaften nicht, und stimmt in dieser Hinsicht überein mit den gelatinösen Hydraten des Eisenoxyds, Aluminiumoxyds u. s. w.

Nun ist von Berthelot[1]) und Anderen bereits beobachtet, dass das Eisenoxydhydrat nach seiner Abscheidung aus einer Salzlösung mittelst eines Alkalis sich fortwährend ändert; es wird unter Freiwerden von Wärme dichter. Auch beim Eintrocknen an der Luft, sowie bei höheren Temperaturen erleidet es eine anhaltende moleculare Aenderung.

---

1) Ann. Chim. Phys. [5] 4, 176. — Essai de Mécanique Chimique II, 187 u. 188.

Man findet in keinem Stadium eine Zusammensetzung, die einer einfachen Formel entspricht. Das Hydrat β (des Berylloxyds) ergab ein gleiches Resultat.

Wie lässt sich das erklären?

Man kann annehmen, dass das Hydrat bei jeder Temperatur im trocknen Raume ein Gemisch verschiedener Hydrate darstellt, und dass bei Erhöhung der Temperatur allmählich mehr vom ersten Hydrat, $BeO H_2O$, gebildet wird. Dabei bleibt aber unerklärt, warum sich bei jeder Temperatur nicht ein bestimmtes Hydrat bildet, auch nicht wenn die Temperatur sehr lange Zeit unterhalten wird, und wenn das frei werdende Wasser fortwährend durch einen Strom trockner Luft fortgeführt wird.

Wenn z. B. bei 100° ein Hydrat $BeO\,2(H_2O)$ sich langsam zu $BeO H_2O$ umsetzt, müsste doch schliesslich durch stundenlanges Erhitzen auf 100° die ganze Substanz denselben Gleichgewichtszustand annehmen und dieser einfachen Formel entsprechen. Wo das nicht stattfindet, wie in unserem Falle, hat man früher alle möglichen intermediären Hydrate angenommen, um Bruchtheile zu eliminiren.

So könnte ich auch schreiben:

Hydrat β bei 15°	$2 BeO\,3 H_2O$	statt	$BeO . 1,47\,H_2O$.
„ „ „ 50°	$5 BeO\,7 H_2O$	„	$BeO . 1,39\,H_2O$.
„ „ „ 100°	$5 BeO\,6 H_2O$	„	$BeO . 1,18\,H_2O$ u. s. w.
Hydrat bei 215°	$2 (BeO) . H_2O$	(nach kurzer Erhitzung).	
	$7 (BeO) . H_2O$	(nach längerer Erhitzung).	

Jedoch, das würde willkürlich sein. Mir scheint es, als ob die Erklärung anderswo zu suchen ist.

Mir ist wahrscheinlich, dass schon bei der Bildung des gelatinösen Hydrates (aus einer Salzlösung) keine homogene Substanz, sondern ein Gemisch von Hydraten entsteht, welche verschiedenartig constituirt und zusammengesetzt sind, und dass diese Hydrate sich bei derselben Temperatur ungleich verhalten, das will sagen, dass jedes einer eigenen Temperatur (und auch einer anderen Zeit) bedarf, um in denselben Molecularzustand und in dasselbe niedere Hydrat oder Anhydrid überzugehen. Dann muss also bei jeder Tem-

peratur unterhalb der Anhydrid-Bildungstemperatur ein Gemisch von zwei oder mehreren Hydraten erhalten werden, und eine Formel mit einem Bruch die Zusammensetzung desselben ausdrücken.

Meine Beobachtungen beim Thonerdehydrat, die ich hier vorläufig mittheile[1]), geben eine Stütze für diese Annahme.

Die Substanzen b, c und d waren auf dieselbe Weise bereitet, aber c war aus sehr verdünnter Lösung ausgeschieden und so kurz, wie möglich mit Wasser in Berührung gelassen, d dagegen sehr lange. Aus den Zahlen ergiebt sich, dass ein Gemisch verschiedener Hydrate vorliegt, die das Wasser mit ungleicher Kraft gebunden halten. Das Hydrat c z. B. ist ein Gemisch, welches beim langen Verweilen unter Wasser ganz in $Al_2O_3 . 3H_2O$ übergeht, welches Hydrat zwischen 15° und 100° und noch darüber constante Zusammensetzung hat. Im Falle b haben sich mehr die niederen Hydrate, im Falle c mehr die höheren Hydrate ausgeschieden, oder im Falle d durch Berührung mit Wasser gebildet.

Es wird dadurch wahrscheinlich, dass die Substanz, welche ich Hydrat β des Berylloxyds genannt habe, ein Gemisch verschiedener Hydrate ist und eine gewisse Menge $BeO . H_2O$ nebst $BeO . 2H_2O$ oder im Allgemeinen $BeO . nH_2O$

---

[1]) Thonerdehydrat aus Aluminiumchlorürlösung mit Ammoniak abgeschieden:

		Bei gewöhnl. Temper. im trocknen Raum.
a.	24 Stunden mit Wasser gekocht	Al_2O_3 1,6 H_2O
b.	Mit kaltem Wasser langsam ausgewaschen	„ 1,9 „
c.	Aus sehr verdünnter Lösung ausgeschieden u. mit kalt. Wasser schnell ausgewaschen	„ 2,6 „
d.	Ein halbes Jahr unter Wasser gestanden	„ 3,1 „

	Bei 100°.	Bei höheren Temperaturen.	
a.	$Al_2O_3 . 1,4 H_2O$	$Al_2O_3 . 1,4 H_2O$	(bei 200°)
b.	„ 1,85 „	„ 1,4 „	(„ 140°)
c.	„ 2,2 „	„ 1,9 „	(„ 140°)
		„ 1,7 „	(„ 200°)
d.	„ 3,1 „	„ 2,7 „	(„ 180°)

enthält. Es bliebe dann die Aufgabe übrig, ein Berylloxydhydrat zu bereiten unter solchen Umständen, dass sich hauptsächlich oder ganz $BeO . 2H_2O$ bildet, welches im trocknen Raume innerhalb gewisser niederen Temperaturgrenzen stabil ist.

Die Dehydratirung.

Bei der Dehydratirung durch Erhitzen des Berylloxydhydrats auf Temperaturen zwischen 215° und 300° erhält man auch keine einfachen Formeln. Wie muss man sich das nun vorstellen? Muss man annehmen, dass eine Polymerisirung des Berylloxyds stattfindet und condensirte Verbindungen entstehen [$2(BeO) . H_2O$, $3(BeO) . H_2O$, u. s. w.], wie das in analogen Fällen durch verschiedene Chemiker, z. B. durch Henry (Etudes de chimie moléculaire. Bruxelles 1879) behauptet wird? Oder ist es wahrscheinlicher, dass ein Theil der Substanz durch die Hitze molecular geändert und wasserfrei geworden ist? Oder finden beide Processe neben einander statt?

Wollte man geneigt sein anzunehmen, dass bei 215° aus dem $BeO . H_2O$ die Verbindung $2(BeO) . H_2O$ entsteht, so scheint damit im Widerspruch zu stehen, 1) dass bei fortgesetzter Erhaltung dieser Temperatur nach vielen Stunden allmählich $BeO . 0{,}14 H_2O = 7(BeO) . H_2O$ entsteht, welche Zusammensetzung in kurzer Zeit bei 280° erhalten wird; 2) dass das Hydrat bei höheren Temperaturen wirklich anhydrisch und anhydratirbar wird, und 3) dass die Substanz nach Digeriren mit Wasser im trocknen Raume zu einer wenig höheren oder derselben Stufe von Dehydratirung, welche nach der Erhitzung erreicht war, zurückkehrt (siehe Tabelle II). Doch lässt sich behaupten, dass man diese Erscheinungen ebenso gut durch eine allmählich fortschreitende Polymerisirung des Berylloxyds im Hydrate erklären könnte, wie durch eine allmählich fortschreitende Bildung von wasserfreiem und nicht wieder hydratirbarem Berylloxyd. Freilich würde die zweite Annahme erheischen, dass die ganze Menge Substanz schliesslich zu BeO wird, wenn sie auf 215° erhitzt wird, doch hat man es bei diesen Erschei-

nungen mit Wirkungen zu thun, die einer sehr langen Zeit bedürfen, und dabei kommen unzweifelhaft Factoren mit in's Spiel, die wir noch gar nicht kennen. Die Entscheidung hierüber kann jetzt gewiss noch nicht gegeben werden.

Bei dem Hydrate der Magnesia sind die Versuche der zweiten Annahme besser entsprechend ausgefallen; denn ich erhielt:

		Im trocknen Raume bei 100° stabil.
Nach dem Glühen im Platintiegel mit einer Bunsen'schen Flamme . .	hydratirt sich das Oxyd mit Wasser zu	$MgO . 0,96\ H_2O$
Nach Glühen 3 Stunden im Hempel'schen Ofen		$MgO . 0,46\ H_2O$
Nach Glühen 20 Stunden im Hempel'schen Ofen		$MgO . 0,04\ H_2O$

Es leuchtet ein, dass durch längere Wirkung der hohen Temperatur ein grösserer Theil der Substanz nicht hydratirbar geworden ist (resp. 4%, 54%, 96%), und dass man nicht annehmen kann, dass sich bei der Hydratirung Verbindungen: $n(MgO) . H_2O$ gebildet haben.

Die Aufnahme von Wasser im feuchten Raume.

Die verschiedenen Hydrate des Berylloxyds und das der Magnesia nehmen, ebenso wie viele andere Dioxyde und Sesquioxyde, verschiedene Mengen Wasser im feuchten Raume auf. Dieses Wasser wird mit sehr ungleicher Kraft gebunden, je nach der Modification, welche durch Erhitzen oder auf andere Weise im Hydrate hervorgebracht ist.

Man vergleiche die Zahlen in der dritten Spalte auf Tabelle I und II mit einander. Merkwürdig ist es, dass das Berylloxyd, nachdem es theilweise oder ganz dehydratirt ist, wohl noch im Stande ist, ein Molekül und mehr Wasser anzuziehen, jedoch dasselbe nur schwach gebunden hält, so dass es im trocknen Raume fast Alles wieder verliert, und durch langes Erhitzen auf höhere Temperatur jedes Anziehungsvermögen zu Wasser verliert.

Man kann ohne Weiteres nicht annehmen, dass bei diesem Verweilen im feuchten Raume Verbindungen entstehen,

wie $BeO . H_2O . n H_2O$[1]; ja selbst die Meinung, dass bei 15° nebst dem einen Molekül festgebundenen Hydratwassers ein oder zwei Moleküle Hydratwasser schwach gebunden und im Zustande der Dissociation sind, ist den Beobachtungen nicht ganz entsprechend.

Nach den Gesetzen der Dissociation, wie sie von Debray und später von Wiedemann für Hydrate von Salzen aufgestellt sind, muss eine bestimmte Verbindung erhalten werden, wenn Wasserdampf von aussen angeführt wird und also das Maximum der Dampfspannung für die Temperatur des Versuchs unterhalten wird, ohne dass die Substanz Wasser zu verlieren braucht. Eine theilweise dissociirte Verbindung entsteht nur, wenn dieselbe die Moleküle Wasser liefert, welche in dem freien Raume die Maximum-Dampfspannung hervorbringen, welche die Temperatur erheischt. Ich habe jedoch immer bei dem Verweilen im feuchten (d. h. im mit Wasserdampf gesättigten) Raume eine Zusammensetzung der Substanz erhalten, die keiner einfachen Formel entspricht. Wohl könnte man behaupten, dass das aus Lösungen gefällte Hydrat des Berylloxyds sowohl, als das über Schwefelsäure getrocknete, oder auf 170° erhitzte, keine homogene Substanz ist, sondern ein Gemisch von Hydraten in verschiedenen Molecularzuständen, die nicht mit derselben Menge Wasser eine schwache Verbindung eingehen (d. h. deren jedes einen eigenen Verbindungswerth gegenüber weiteren Wassermolekülen hat, so dass z. B. das eine $1 H_2O$, das andere $2 H_2O$ aufnimmt, u. s. w.); dadurch wäre erklärt, dass die Formel Bruchtheile von Wassermolekülen angiebt. Es ist aber auch möglich, ja wahrscheinlicher, dass derartige Verbindungen den obigen Gesetzen der Dissociation nicht folgen, sondern dass die Erscheinungen dem noch unerforschten Gebiete angehören, wo die chemische Verbindung in die

---

[1]) Cross hat solches angenommen bei den Oxydhydraten des Kobalts, Eisens, Chroms, Kupfers (Journ. Chem. Soc. Decbr. 1879, S. 796, und Chem. News 44, 209). Er stellt einfacher Weise diejenige Formel auf, welche den Procentzahlen des Wassergehalts am nächsten steht. Seine Formeln können als werthlos betrachtet werden.

Cohäsion übergeht, so dass die Verbindungen nicht nach bestimmten Verhältnissen auftreten[1]), und sich bei jedem Temperaturwechsel ändern?

Gewiss ist es, dass unter den zahllosen Verbindungen in der Chemie bis jetzt diejenige, welche innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen stabil sind und einfachen Formeln entsprechen, nicht gehörig unterschieden sind von denjenigen, für welche man noch keine Formel aufstellen darf, weil sie ein Gemisch von verschiedenartig constituirten Körpern sind. In dieser Hinsicht sind die Hydrate, auf welche z. B. Henry seine Betrachtungen stützt (der Borsäure, Titansäure, des Bleioxyds, Kupferoxyds, Thoroxyds u. s. w.), einem genaueren Studium zu unterwerfen. Mit den Hydraten der Oxyde von Aluminium, Eisen und Chrom bin ich noch beschäftigt.

Leiden, Universitäts-Laboratorium, Juni 1882.

Das Volumgewicht des Schwefelsäure-monohydrates;

von

Arn. Schertel.

Durch ältere Beobachtungen, besonders von Marignac[2]) und Roscoe[3]) ist festgestellt, dass weder durch Eindampfen der concentrirten Schwefelsäure, noch durch Destillation derselben das reine Monohydrat erhalten werden kann, sondern dass als Rückstand oder Destillat stets eine schwächere Säure von nur etwa 98,5 % Monohydrat gewonnen

[1]) Man vergleiche Berthelot, Essai de Mécanique Chimique. Paris 1879, II, S. 112 u. 177—179.

[2]) Ann. Chim. Phys. [3] 39, 184.

[3]) Jahresbericht d. Chem. 1860, S. 64.

wird. Dittmar[1]) und Pfaundler[2]) haben den Grad der Dissociation bei verschiedenem Druck und bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Das reine Monohydrat, von Marignac durch starke Abkühlung der möglichst concentrirten Säure und wiederholtes Umkrystallisiren der ausgeschiedenen festen Verbindung dargestellt, giebt bereits bei 30°—40° Anhydrid ab.

Die Dissociation des Monohydrats offenbart sich aber nicht nur durch das Verhalten in der Wärme, sondern auch durch das specifische Gewicht. Keine concentrirte Säure wurde durch Kochen auf etwa die Hälfte des Volums gebracht; der Rückstand enthielt 80,40 % SO_3 = 98,50 % H_2SO_4 und hatte das specifische Gewicht 1,857 bei 0° auf Wasser von 0° bezogen. Wurde dieselbe Säure destillirt und die mit gleichbleibender Zusammensetzung übergehenden letzten Antheile gesondert aufgefangen, so enthielten dieselben 80,54 % SO_3 = 98,66 % H_2SO_4 und besassen das specifische Gewicht 1,8575 bei 0°. Wird diese Säure mit wasserfreier oder rauchender Schwefelsäure versetzt, so beobachtet man eine Abnahme des Volumgewichts, bis die Zusammensetzung des Monohydrats erreicht ist. Für dieses wurde bei 0° das specifische Gewicht 1,854 gefunden, in genauer Uebereinstimmung mit Marignac's Angabe. Weiterer Zusatz von Anhydrid verursacht nun das Wachsen des Volumgewichts, anfänglich in geringem, aber steigendem Verhältnisse zum Wachsen des Anhydridgehaltes, bis dieser die Höhe von 83 % erreicht hat, von wo an die Zunahme an Gehalt und an Dichtigkeit in ziemlich gleichbleibender Proportion geschieht. Folgende Werthe wurden erhalten:

Procente			Volumgewicht
SO_3	=	H_2SO_4	bei 0°.
80,40		98,50	1,8570
80,54		98,66	1,8575
81,00		99,23	1,8558
81,10		99,35	1,8550

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. [2] 6, 1 (1870).
[2]) Das. [2] 6, 66.

Procente			Volumgewicht
SO_3	=	H_2SO_4	bei 0°.
81,63		100,00	1,8540
81,86		100,28	1,8548
82,10		100,57	1,8577
82,55		101,13	1,8640
82,97		101,64	1,8722

Die Volumgewichte der destillirten Säure mit 80,54 % SO_3 und des Monohydrates sind sowohl bei 0°, als auch bei Zimmertemperatur bestimmt worden. Daraus wurde für die Ausdehnung der Schwefelsäure ein mit dem von Bineau[1]) gegebenen, sehr nahe übereinstimmender Coëfficient abgeleitet und mit dessen Hilfe die Volumgewichte der übrigen Säuren auf 0° reducirt.

Aus den angeführten Bestimmungen ergiebt sich, dass 1) die durch Abdampfen erhaltene, oder bei der Destillation zuletzt mit constanter Zusammensetzung übergehende, concentrirteste Säure zugleich die Säure vom höchsten Volumgewichte ist; 2) das flüssige Monohydrat schon bei 0°, also zunächst seinem Gefrierpunkte, in Dissociation begriffen ist.

Die Tabellen über das Volumgewicht und den Gehalt der Schwefelsäure an H_2SO_4, welche von Bineau, Kolb und Otto herausgegeben worden sind, zeigen eine stetige Zunahme der specifischen Gewichte mit steigendem Gehalt an Monohydrat. Bineau, welcher anführt[2]), dass es ihm unmöglich gewesen sei, durch Abdampfen oder Destillation zu der reinen Verbindung H_2SO_4 zu gelangen, fand für die Säure der höchsten erreichbaren Concentration 98,5 % H_2SO_4 und das specifische Gewicht 1,855 bei 0°, und berechnete durch Interpolation für das Monohydrat das specifische Gewicht 1,857. Wahrscheinlich haben Kolb und Otto in ähnlicher Weise ihre Werthe erhalten, und konnten darum das abweichende Verhalten des Monohydrates nicht gewahr werden. In seiner Untersuchung des Nordhäuser Vitriolöls erwähnt Bussy[3]) die vielleicht hierher gehörende Thatsache,

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 24, 337.
[2]) Daselbst.
[3]) Ann. Chim. Phys. 24, 411 (1824).

dass im Handel bisweilen ein schwaches, aber merklich Dämpfe ausstossendes Oleum vorkomme, welches keine höhere Dichtigkeit habe, als gewöhnliche Schwefelsäure; den Grund dafür sucht er aber in einem Gehalte an schwefliger Säure.

Antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure;

von

H. Kolbe.

Seit 1874, wo ich die Ergebnisse meiner ersten Versuche über die antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure veröffentlichte, ist mein Streben dahin gerichtet gewesen, eine Methode ausfindig zu machen, welche die Salicylsäure zur Conscrviruug des Fleisches geeignet macht. Zahllose, vielfältig abgeänderte Versuche haben ergeben, dass Fleisch, mit Salicylsäure imprägnirt, vor Fäulniss zwar geschützt bleibt, dass es aber davon, schon nach mehreren Tagen, einen unangenehmen Geschmack annimmt, und dass es beim Braten oder Kochen einen eben so unangenehmen (nicht fauligen) Geruch verbreitet.

Wenn Fäulnissgeruch eintritt, so ist das ein Beweis, dass Salicylsäure mangelt. An den Stellen, wo eingetretene Fäulniss bemerkbar war, reagirte dann das Fleisch nicht mehr sauer, sondern alkalisch.

Diese Erfahrung leitete zur Vermuthung, dass Fleisch durch Säuren überhaupt, auch durch deren Gase, wenn es durch solche vor dem Freiwerden des die Fäulniss begleitenden Ammoniaks bewahrt bleibt, ähnlich wie durch Einlegen in Essig, vor dem Verderben geschützt werde.

Ochsenfleisch (2 bis 5 Kilo) in einem Gefäss von Thon an einem eisernen Haken hängend, der im lose schliessenden Deckel von Holz befestigt war, blieb lange vor Fäulniss geschützt, wenn auf den Boden des Gefässes flüssige Salzsäure, Salpetersäure oder wässrige schweflige Säure ge-

gossen war. Aber das Fleisch hatte hernach nicht mehr den Geschmack des frischen Fleisches, sondern von solchem, welches in Essig gelegen hat.

Schon halb entschlossen, von weiteren Versuchen abzustehen, erhielt ich von fremder Seite her eine neue Anregung, dieselben fortzusetzen. Herr Geh.-Rath Velten, Leibarzt unserer Kaiserin, mit welchem ich ein paar Jahre früher über meine Versuche, die Salicylsäure zum Conserviren des Fleisches anzuwenden, gesprochen hatte, fragte im Sommer vorvorigen Jahres von einem Moseldorfe aus, wo er Erholung suchte, und wo es weniger an gutem Wein, als an frischem Fleisch und an Eis fehlte, bei mir an, ob meine Versuche, Fleisch durch Salicylsäure, wenn auch nur auf die Dauer einiger Tage, frisch zu erhalten, ein günstiges Resultat gegeben hätten, und bat mich eventuell um Mittheilung des Verfahrens. Ich musste berichten, dass meine Versuche bis dahin keinen guten Erfolg gehabt hätten, dass aber seine Anfrage mich veranlassen sollte, dieselben wieder aufzunehmen.

Die Wahrnehmung, dass Ochsenfleisch nicht in Fäulniss geräth, so lange es sauer reagirt, und dass das durch stärkere flüchtige Säuren leicht bewirkt werden kann, dass es aber dadurch den Geschmack von frischem Fleisch verliert, regte die Frage an, ob etwa Kohlensäure, ohne den Geschmack des Fleisches zu alteriren, dasselbe ebenso wie Salzsäure, Salpetersäure und schweflige Säure vor Fäulniss bewahre.

Die ersten in dieser Richtung angestellten Versuche, als ich Ochsenfleisch, unter einer Glasglocke auf einem Teller liegend, in eine Kohlensäure-Atmosphäre brachte, gaben kein befriedigendes Resultat. Schon vor Ablauf von acht Tagen machte sich Fäulnissgeruch bemerkbar, und das Fleisch reagirte an den Stellen, wo es fest auf dem Teller aufgelegen, wo also die Kohlensäure keinen Zutritt gehabt hatte, alkalisch.

Besser war der Erfolg, als das Fleisch in einem mit Kohlensäure gefüllten Behälter, frei schwebend, hing.

Der hierzu benutzte Apparat, deren mehrere von ver-

schiedener Grösse in Gebrauch kamen, findet sich unten abgebildet. In dem Cylinder aus verzinntem Weissblech, den Fig. I geöffnet zeigt, hängt an einem eisernen, verzinnten Haken, welcher auf einem horizontalen Eisenstab verschiebbar ist, das zu conservirende Stück Fleisch. Auf dem Boden des Cylinders steht ein Porcellanteller zur Aufnahme abtropfender Fleischflüssigkeit, und seitlich, dicht oberhalb des Tellers, befindet sich, luftdicht angelöthet, ein mit kurzer Glasröhre und Gummischlauch versehener Tubulus



Fig. I.



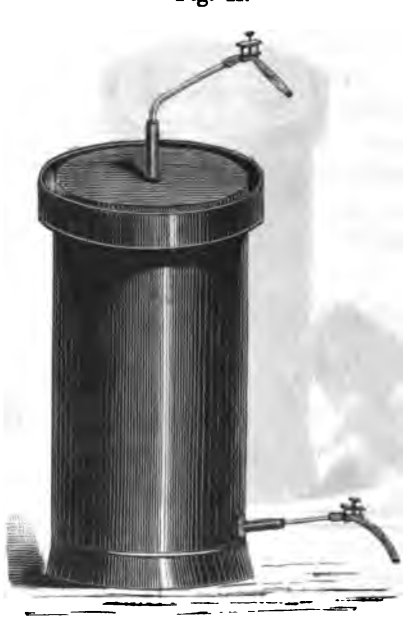
zum Einleiten der Kohlensäure. Durch einen Quetschhahn kann luftdichter Verschluss des Gummischlauchs schnell bewirkt werden. Der Cylinder hat oben eine, zur Hälfte mit Glycerin gefüllte Rinne, in welche der metallene Deckel mit seiner Seitenwand eintaucht. In den oberen Theil des, wie Fig. II sehen lässt, aufgesetzten Metalldeckels ist gleichfalls ein Tubulus gelöthet, mit gleicher Vorrichtung, wie am anderen Tubulus.

Ist der Glycerinverschluss hergestellt, so wird der Cylinder von unten aus einem Kipp'schen Apparat mit Kohlen-

säure gefüllt, welche die eingeschlossene Luft aus dem geöffneten oberen Tubulus austreibt. Wenn anzunehmen ist, dass nahezu alle Luft in dem Cylinder durch Kohlensäure verdrängt ist, werden die zwei Gummischläuche mit den Klemmschrauben fest verschlossen.

Die ersten Versuche wurden im Winter, die späteren in den heissen Sommermonaten angestellt. Die Cylinder mit Fleisch standen in dem wärmsten Zimmer meines Laboratoriums, welches, nach Süden gelegen, den grössten Theil

Fig. II.



des Tages der Sonne ausgesetzt war, und worin die Temperatur Mittags auf 32° stieg. Die verwendeten Stücke frisch geschlachteten Ochsenfleisches wogen von 2 bis 5 Kilo mit Fett und Knochen.

Acht Tage nach dem Einbringen des Ochsenfleisches in die Cylinder mit Kohlensäure war dasselbe in Aussehen, Farbe und Geruch von frischem Fleische nicht zu unterscheiden. Es reagirte überall schwach, aber deutlich sauer.

Nachdem es sorgfältig abgewaschen war, wurde es mit Wasser gekocht. Die Fleischbrühe roch und schmeckte ganz wie solche von frischem Fleisch, und das Fleisch selbst war, wenn es nicht zu lange gekocht hatte, zart und weich, nicht faserig.

Vierzehn Tage lang in Kohlensäure aufgehängt gewesenes Ochsenfleisch war von gleicher Beschaffenheit, wie jenes, nur war es äusserlich mehr grau gefärbt, im Innern aber noch fleischroth und saftig. Die davon gekochte Fleischbrühe wie das Fleisch selbst waren wohlschmeckend, und nur eine feine Zunge war im Stande, einen geringen Unterschied im Geschmack dieser Fleischbrühe und der von frischem Fleische wahrzunehmen. In einigen Fällen besassen Fleisch und Fleischbrühe schwach säuerlichen Geschmack, welcher durch Eintragen ganz kleiner Mengen von kohlensaurem Kali in die kochende Masse vollständig beseitigt wurde.

Auch nach dreiwöchentlichem Verweilen in der Kohlensäureatmosphäre war das Fleisch noch von gleicher Güte, wie nach 14tägiger Behandlung, nur war es weicher als frisches Fleisch, und erforderte zum Garkochen, wie zum Erzielen guter Fleischbrühe noch kürzere Zeit.

Nach vier bis fünf Wochen langem Verweilen im Kohlensäuregas zeigte sich das Fleisch zwar noch ganz frei von fauligem Geruch, aber die davon gekochte Fleischbrühe war doch nicht mehr so wohlschmeckend als frische Bouillon. — Auf längere Zeit hinaus wurden die Versuche nicht ausgedehnt.

Die Kohlensäure ist hiernach ein vorzügliches Mittel, Ochsenfleisch vor Fäulniss zu bewahren, und ihm mehrere Wochen lang den Wohlgeschmack zu erhalten.

Bemerkenswerth ist, dass Hammelfleisch sich anders verhält und schon nach achttägigem Verweilen im Kohlensäuregas anfängt, faulig zu riechen. — Auch Kalbfleisch wird von Kohlensäure bei Weitem nicht so lange vor dem Verderben geschützt, wie Ochsenfleisch.

Mit Wild und Geflügel sind Versuche nicht angestellt. Fische, Hummer, Austern, auch Obst widerstanden der conservirenden Wirkung der Kohlensäure nur kurze Zeit.

Bemerkenswerth ist das Verhalten von Ochsenfleisch in einer Atmosphäre von Kohlensäure, welche Kohlenoxyd beigemischt enthält. Mehrere Cylinder beschriebener Art mit Glycerinverschluss wurden nach Einhängen von Ochsenfleisch (mit Fett und Knochen) durch rasches Einleiten des mit Wasser gewaschenen Gemenges von Kohlensäure und Kohlenoxyd gefüllt, welches durch Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure dargestellt war, und zwei bis drei Wochen in das sehr warme Zimmer gestellt.

In allen Behältern blieb das Fleisch unverdorben, von reinem Fleisch-Geruch und -Geschmack, aber es hatte äusserlich nicht die graue Farbe, welche das in Kohlensäure bewahrte Fleisch nach und nach annimmt, sondern erschien wie im Innern, so auch auf der Oberfläche hell fleischroth gefärbt, und auf der Aussenfläche zeigten sich hier und da weisse, runde Schimmelbildungen von der Grösse eines 20-Pfennigstücks, welche schon bei leiser Berührung sich ablösten. Das darunter liegende Fleisch war von derselben hellrothen Farbe, wie die nicht damit bedeckt gewesenen Stellen.

Auch nach dreiwöchentlichem Verweilen in jenem Gasgemisch gab solches Fleisch, welches stets schwach, aber peutlich saure Reaction behielt, eine wohlschmeckende, von frischer Fleischbrühe schwer zu unterscheidende Bouillon, das gekochte Fleisch selbst war tadellos im Aussehen und Geschmack.

Die Eigenschaft der Kohlensäure, Ochsenfleisch wochenlang vor dem Verderben zu schützen, wird schwerlich praktische Bedeutung gewinnen, höchstens da Anwendung finden, wo reichliche Mengen reiner Kohlensäure der Erde entquellen. In Bad Nauheim sind ausgemauerte trockne Brunnen gegraben, worin fast unbegrenzte Mengen reiner Kohlensäure quellen, welche heraufgepumpt, zur Bereitung von

wohlschmeckendem Sodawasser wie zu anderen Zwecken benutzt wird. — Es ist zu prüfen, wie lange in einem solchen Brunnen an einem Seil hinabgelassenes Ochsenfleisch sich frisch erhält.

Die mitgetheilten Erfahrungen fordern zur Beantwortung noch zahlreicher weiterer Fragen auf, unter Anderem zu der Frage, ob und welchen Einfluss das Licht auf die conservirende Wirkung der Kohlensäure ausübt.

Ich beabsichtige, einschlagende weitere, zeitraubende und kostbare Versuche (denen ich bereits gegen tausend Mark geopfert habe) vorerst nicht fortzusetzen, und überlasse es Anderen, welche an der Sache Interesse nehmen, die chemischen und physiologischen Wirkungen und Vorgänge zu studiren.

Vielleicht ist die Kohlensäure bei chirurgischen Operationen als Antiseptikum verwendbar, wenn man den Verband so einrichtet, dass die Wunde tagelang von Kohlensäuregas umspült bleibt, welches durch ein langes Gummirohr unter den Verband continuirlich langsam (Blase nach Blase) einströmt, und an entgegengesetzter Stelle wieder austritt. — Ein Kipp'scher Apparat würde eine für mindestens zwei Tage ausreichende Menge Kohlensäure liefern.

Leipzig, 27. September 1882.



Am 23. September starb zu Göttingen der Nestor der deutschen Chemiker

FRIEDRICH WÖHLER

nach zweitägiger Krankheit im 83. Lebensjahre. Er war am 31. Juli 1800 zu Eschersheim bei Frankfurt a/M. geboren, studirte in Marburg und Heidelberg Medicin und Chemie, wurde 1825 Lehrer der Chemie an der Gewerbeschule in Berlin, und machte hier 1828 die grosse Entdeckung der künstlichen Darstellung des Harnstoffs; wirkte dann von 1831 bis 1836 an der Gewerbeschule zu Cassel, und darnach 46 Jahre hindurch an der Universität Göttingen.

Seine chemische Biographie liegt in den 200 Bänden der Annalen der Chemie, in welchen er vom Jahre 1832 an seine Arbeiten publicirte. Seine erste Arbeit „über Cyanverbindungen“ ist im Jahre 1821, seine letzte: „Voltaisches Element aus Aluminium“ 1880 in Bd. 204 der Annalen, S. 118, veröffentlicht.

Ueber die bei der Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden entstehenden Platinbasen;

von

Bruno Gerdes.

In seiner Abhandlung: „Ueber die Bildung des Harnstoffs im thierischen Organismus“[1]), sowie in einer früheren vorläufigen Notiz über: „Elektrolytische Versuche“[2]) theilt Drechsel die Beobachtung mit, dass bei der Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons mit Wechselströmen und Platinelektroden letztere stark angegriffen werden unter Bildung von theils löslichen, theils unlöslichen Platinaminsalzen, von Harnstoff und einem auf heissem Wasser zu Oeltropfen schmelzenden, in Ammoniak löslichen Körper. Auf Veranlassung des Herrn Professor Drechsel habe ich die hierbei entstehenden Platinbasen einer eingehenden Untersuchung unterworfen, deren Resultate im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

Der Apparat, dessen ich mich zu meinen Versuchen bediente, war im Wesentlichen derselbe, den Drechsel angewandt und kurz beschrieben hat, doch will ich der Vollständigkeit halber hier noch ein paar Bemerkungen über denselben vorausschicken.

Eine selbstthätige, elektrische Wippe bewirkte innerhalb eines geschlossenen Stromkreises, in welchen das Zersetzungsgefäss eingeschaltet war, einen stetigen Wechsel der Stromrichtung. Der Strom einer und derselben Batterie trieb diese Wippe und passirte gleichzeitig die zu zersetzende Flüssigkeit. An dem Apparat waren daher vier Unterbrechungsstellen angebracht, an denen das Oeffnen und Schliessen des Stromes durch Quecksilbercontact unter

---

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 476.
[2]) Das. 20, 378.

fliessendem Wasser bewirkt wurde. Wenn die in die Quecksilbernäpfchen eintauchenden Platindrähte den richtigen Abstand von der Quecksilberoberfläche hatten, so schwang die Wippe ganz gleichmässig, und eine in den Stromkreis eingeschaltete, vor dem Beginn des Versuchs auf 0° eingestellte Boussole zeigte dann auch beim Schwingen der Wippe auf den Nullpunkt der Theilung, ein Beweis, dass die entgegengesetzten Ströme wenigstens annähernd gleich stark und von gleicher Dauer waren.

Von Zeit zu Zeit war der Gang der Wippe zu corrigiren, da durch ungleichmässiges Verbrennen des Quecksilbers die eine Schliessung häufig weniger gut wurde, als die andere. Trat dieser Fall ein, so begann die Wippe unregelmässig zu schwingen, was auch geschah, sobald der Strom durch häufig sich bietende Ursachen, z. B. durch Annäherung der Elektroden aneinander oder gar Berührung derselben, plötzlich stärker wurde. In Folge dessen zogen auch die Elektromagnete ihre Anker kräftiger an, so dass das Schwingen in ein unregelmässiges Schleudern überging. Beiden Uebelständen liess sich leicht dadurch abhelfen, dass die Abstände der in das Quecksilber eintauchenden Platindrähte regulirt, resp. die Magnetpole durch vorgelegte Anker geschwächt wurden.

Die Wippe besass ferner eine Vorrichtung, vermöge der man die Geschwindigkeit ihrer Bewegung nach Belieben verändern konnte. Ich liess dieselbe zwischen 4—10 vollen Schwingungen in der Secunde variiren, fand aber, dass das Resultat hierdurch wenig beeinflusst wurde. Um unter möglichst gleichen Bedingungen zu arbeiten, wurde die Wippe bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen so gestellt, dass sie ca. 10mal in der Secunde schwang.

Als zu zersetzende Flüssigkeit diente zunächst eine Lösung von carbaminsaurem Ammon. Da ich mich bald überzeugte, dass eine Lösung von kohlensaurem Ammon dieselben Dienste leistete, so wählte ich letzteres zum Ausgangspunkt meiner Versuche. Das verwendete Salz war von genügender Reinheit, denn Stücke von 5—6 Grm. Gewicht

in einer Platinschale auf dem Wasserbade erhitzt hinterliessen auch nicht den geringsten Rückstand.

Die Platinelektroden waren 7 Cm. lang und 2,5 Cm. breit; den Strom lieferte eine Batterie von 4—6 Grove'-schen Elementen.

Es stellte sich bald heraus, dass die erhaltenen Produkte ganz wesentlich von einander verschieden waren, je nachdem die Zersetzungszelle durch Eis abgekühlt wurde oder nicht. Aus diesem Grunde sind zwei Versuchsreihen zu unterscheiden; ich beginne mit der Beschreibung der Versuche, die unter Abkühlung des Elektrolyten angestellt wurden.

Sobald die Wippe in Gang gesetzt wird, entwickelt sich an den Elektroden eine reichliche Menge Gas, welche mit der Zeit noch etwas zunimmt, später aber wieder geringer wird. Die Lösung trübt sich schon nach fünf Minuten und lässt schliesslich einen weissen, manchmal schwach gelb gefärbten Niederschlag fallen. Nach 10—12stündiger Dauer wurde der Versuch gewöhnlich unterbrochen; der fein suspendirte Niederschlag setzt sich allmählich vollständig zu Boden und bildet hier auf einer ca. 12 □cm. grossen Fläche eine 1 bis 2 Mm. hohe Schicht. Die Flüssigkeit erscheint nun wieder klar und farblos, die Platinelektroden haben merklich an Gewicht verloren und zeigen eine moiréeartige Oberfläche. Die Lösungen und Niederschläge mehrerer Versuche wurden gewöhnlich vereinigt, filtrirt und die auf dem Filter bleibenden Niederschläge mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Das Filtrat enthält neben kohlensaurem, salpetrig- und salpetersaurem Ammon, Harnstoff und dem fettähnlichen Körper, noch ein Platinsalz und giebt mit Salzsäure und Salpetersäure grüne, resp. blaue, Platin enthaltende Niederschläge. Beim Verdampfen scheidet sich zuerst das Platinsalz in Nadeln aus, nach stärkerer Concentration auch salpetersaures Ammon, welches letztere durch verschiedene Reactionen nachgewiesen wurde. Das in Wasser leicht lösliche Platinsalz konnte leider nicht in dem Grade der Reinheit dargestellt werden, dass die Analysen übereinstimmende Resultate lieferten. Um es von dem salpetersauren Ammon

zu trennen, wurde es in wässriger Lösung mit reiner Kalkmilch zusammengerührt. Nachdem das Gemisch mehrere Tage über Schwefelsäure gestanden hatte und der Geruch nach Ammoniak gänzlich verschwunden war, wurde filtrirt, das Filtrat eingedampft und der salpetersaure Kalk aus dem Rückstand durch absoluten Alkohol ausgezogen. Der geringe Rückstand, welcher nach dem Ausziehen mit Alkohol blieb, löste sich leicht in Wasser, liess sich aber nicht zum Krystallisiren bringen. Wegen mangelnden Materials musste daher von weiterer Untersuchung abgesehen werden.

Der oben erwähnte Niederschlag tritt in verhältnissmässig reichlicher Menge auf und enthält die Hauptmenge des den Elektroden verloren gegangenen Platins. Er ist weiss, in Wasser unlöslich, ertheilt demselben aber, besonders beim Kochen, alkalische Reaction. Ist er durch Auswaschen von kohlensaurem Ammoniak gänzlich befreit worden, so verliert er, über Schwefelsäure getrocknet, beim Erhitzen auf 110° nicht an Gewicht. Stärker erhitzt, färbt er sich zuerst gelb und verpufft schliesslich unter Entwicklung von Ammoniak und Wasserdämpfen, während Platin als lockerer, am Glase nicht haftender Schwamm zurückbleibt.

Mit Säuren übergossen, braust das Salz auf und löst sich, wenn diese hinreichend verdünnt sind; nur in Schwefelsäure ist es auch bei starker Verdünnung ganz unlöslich. In verdünnter Natronlauge löst es sich leicht.

Das Platin bestimmte ich auf die Weise, dass ich das betreffende Salz mit chemisch reinem, wasserfreiem, kohlensaurem Natron innig vermischte, das Gemisch etwas anfeuchtete und im Platintiegel ganz allmählich erhitzte. War anzunehmen, dass die Zersetzung vollendet sei, so wurde die Hitze verstärkt, bis der Tiegelinhalt feurig flüssig erschien. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser gelöst, und die Lösung durch ein kleines Filter decantirt. Das zurückbleibende Platin wurde mit Salzsäure oder Salpetersäure, und schliesslich mit Wasser so lange ausgewaschen, bis keine Spur mehr davon im Filtrat nachzuweisen war.

Enthielt das Platinsalz die Base an Salzsäure oder Schwefelsäure gebunden, so wurden diese in dem Filtrat

bestimmt und zwar auf bekannte Weise durch Fällung mit Silbernitrat resp. Chlorbarium.

Der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wurde elementar-analytisch ermittelt. Um bei der Verbrennung einer vollständigen Zersetzung sicher zu sein, liess ich auf die Kupferdrehspähne, von der Substanz an gerechnet, eine 2 Cm. lange Schicht von metallischem, pulverförmigem Kupfer folgen, erhalten durch Reduction von Kupferoxyd im Wasserstoffstrom. Der zur Reduction des Kupferoxyds, sowie der Kupferdrehspähne verwandte Wasserstoff war durch eine Bromlösung von allen fremden Beimengungen befreit worden.[1]) Es war nöthig, auf das Kupferpulver nochmals Kupferoxyd folgen zu lassen, denn häufig zeigte sich letzteres auf der der Substanz zugewandten Seite reducirt.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Dumas ausgeführt. Auch hierzu hatte ich den Kupferdrehspähnen Kupferpulver und Kupferoxyd vorgelegt.

Abweichend von dem soeben angegebenen Verfahren, das Platin zu bestimmen, hatte ich anfangs versucht, den Platingehalt einfach auf die Weise zu ermitteln, dass ich den gut getrockneten Bodensatz vorsichtig im Porzellantiegel erhitzte und den zurückbleibenden Platinschwamm wog.

Ich erhielt alsdann folgende Werthe:

Platin:

1)	Angew. Subst.	0,0765;	Platin	0,0355	=	46,40 % Pt.
2)	„ „	1,5565;	„	0,7212	=	46,34 „ „
3)	„ „	0,1144;	„	0,0584	=	46,68 „ „
4)	„ „	0,3736;	„	0,1762	=	47,16 „ „
				Mittel		46,65 % Pt.

Kohlen- und Wasserstoff:

Angew. Subst. 0,7158;	Kohlensäure	0,1554	=	5,92 % C.
	Wasser	0,2806	=	4,36 „ H.

Stickstoff:

1) Angew. Subst. 0,2126; abgeles. Volum 36,5 Ccm.; Barom. 749,8; Temp. 9,4°; Stickstoff 0,0431 = 20,27 %.
2) Angew. Subst. 0,2701; Volum 43,95 Ccm.; Barom. 766,8 Ccm.; Temp. 5,2°; Stickstoff 0,0541 = 20,03 % N.

Mittel: 20,15 % N.

---

[1]) Drechsel, dies. Journ. [2] 21, 81.

Diesen Zahlen entspricht die Formel: $PtN_6H_{18}C_2O_6$, für welche sich folgende Procente berechnen:

	Pt	N	C	H
	47,14	20,00	5,71	4,29
Gef. (Mittel)	46,65	20,15	5,92	4,36

Die Differenz des gefundenen Platingehaltes mit dem berechneten liess mich vermuthen, dass entweder die Methode der Bestimmung mangelhaft oder die untersuchte Substanz unrein war. Beide Vermuthungen erwiesen sich gleichzeitig als richtig. Bei genauer Beobachtung zeigte sich nämlich, dass stets, auch beim vorsichtigsten Erhitzen, etwas Platin verstäubte, welches Verstäuben sich auch dadurch nicht verhindern liess, dass das Salz mit schwefelsaurem Baryt vermischt oder in einer schwer schmelzbaren Röhre zwischen Glaswollepfropfen erhitzt wurde. Der Platingehalt wurde sofort höher gefunden, als ich nach der oben angegebenen Methode verfuhr, d. h. das Salz mit kohlensaurem Natron vermischte und nach schwachem Anfeuchten allmählich erhitzte, ja er erhob sich sogar noch über den nach der Formel berechneten Procentgehalt (Analyse 4).

Unter der Voraussetzung, dass die oben aufgestellte Formel richtig sei, liess sich letzterer Umstand nur durch die Annahme erklären, dass das untersuchte Salz mit metallischem Platin verunreinigt sei. Ein Blick auf die stark angegriffenen Platinelektroden bestärkte mich in dieser Vermuthung.

Direct konnte ich übrigens das mechanisch beigemengte Platin dadurch nachweisen, dass ich das Salz in verdünnter Natronlauge auflöste und den hierbei bleibenden Rückstand mit Königswasser behandelte, wodurch er in Lösung ging. Diese Lösung gab alsdann alle Platinreactionen.

Da ich gefunden hatte, dass aus alkalischer Lösung das Platinsalz durch Einleiten von Kohlensäure mit all seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften unverändert wieder ausgefällt wurde, so war mir der Weg zur Reinigung des Salzes gegeben. Ich löste es demnach in wenig verdünnter Natronlauge auf, verdünnte mit noch mehr Wasser, filtrirte und leitete in das Filtrat Kohlensäure ein. Es fiel

ein rein weisses Pulver aus, dessen Analyse folgende Zahlen lieferte:

Platin:

1)	Angew. Subst.	0,1587;	Platin	0,0743	=	46,82 % Pt.
2)	„ „	0,1690;	„	0,0796	=	47,10 „ „
3)	„ „	0,1673;	„	0,0786	=	46,98 „ „
4)	„ „	0,0577;	„	0,0272	=	47,14 „ „
5)	„ „	0,1832;	„	0,0859	=	46,88 „ „
6)	„ „	0,2190;	„	0,1032	=	47,12 „ „
				Mittel		47,01 % Pt.

Kohlen- und Wasserstoff:

Angew. Subst. 0,5446; Kohlensäure 0,1108 = 5,55 % C;
Wasser 0,2102 = 4,28 „ H.

Stickstoff:

1) Angew. Subst. 0,2225; Vol. 37,75 Ccm.; Barom. 749,9 Mm.; Temp. 15,4° = 0,04377 N = 19,54 % N.

2(Angew. Subst. 0,3233; Vol. 57,75 Ccm.; Barom. 753,0 Mm-; Temp. 16,5° = 0,0665 N = 20,24 % N.

Mittel: 19,89 % N.

Zeigte auch der durch Kohlensäure erhaltene Niederschlag noch keine Krystallformen, so gelang es doch, das Salz krystallinisch darzustellen, und zwar aus dem weiter unten zu beschreibenden Chlorid. Dieses Chlorid giebt, in wässriger Lösung mit einer Lösung von kohlensaurem Natron versetzt, einen weissen Niederschlag, der identisch ist mit dem aus dem Bodensatz durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure erhaltenen Salz. Damit er aber krystallinisch werde, müssen beide Lösungen recht verdünnt sein. Ich erhielt sehr schön ausgebildete, allerdings noch mikroskopische Octaëder, wenn ich eine Chloridlösung von 0,1 % Gehalt zum Sieden erhitzte und mit einer noch verdünnteren Lösung von kohlensaurem Natron so lange versetzte, bis eine Trübung entstand. Beim Erkalten vermehrte sich diese Trübung noch, und schliesslich setzte sich ein weisser, pulveriger Niederschlag rasch zu Boden. Bemerken will ich noch, dass das Salz in dieser Form beim Erhitzen nicht so leicht verstäubt; erhitzt man es recht vorsichtig, so bleibt die Gesammtmenge des Platins im Tiegel zurück.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

Platin:

1)	Angew. Subst.	0,2564;	Platin	0,1198	=	46,72 %	Pt.
2)	„ „	0,2790;	„	0,1308	=	46,88 „	„
3)	„ „	0,5659;	„	0,2659	=	46,99 „	„
4)	„ „	0,2095;	„	0,0980	=	46,78 „	„
				Mittel:		46,84 %	Pt.

Kohlen- und Wasserstoff:

Angew. Subst. 0,3588; Kohlensäure 0,0752 = 5,71 % C;
Wasser 0,1435 = 4,44 „ H.

Stickstoff:

Angew. Subst. 0,4313; Vol. 78,5 Ccm.; Barom. 754,0 Mm.; Temp. 20,5° = 0,0864 Stickstoff = 20,05 % N.

Von den unzuverlässigen Analysen des ungereinigten Salzes abgesehen, waren also im Mittel gefunden worden:

		Berechnet.
Platin	46,94 %	47,14 %
Kohlenstoff	5,63 „	5,71 „
Wasserstoff	4,36 „	4,29 „
Stickstoff	19,94 „	20,00 „
Sauerstoff	— „	22,86 „
		100,00

Durch Säuren wird aus dem Salz Kohlensäure ausgetrieben und es resultirt eine kohlenstofffreie Verbindung.

Die Zusammensetzung des Salzes lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$CO\begin{Bmatrix} ONH_3 \\ ONH_3 \end{Bmatrix}\overset{IV}{Pt}\begin{Bmatrix} NH_3\,NH_3O \\ NH_3\,NH_3O \end{Bmatrix}CO,$$

womit allerdings nicht behauptet werden soll, dass in ihm wirklich die Atomgruppen $NH_3 . NH_3$ und nicht $NH_4 . NH_2$ enthalten sind; zur Entscheidung dieser Frage fehlte es noch an Material.

Aus diesem kohlensauren Salze habe ich durch Behandeln mit den betreffenden Säuren das Chlorid, Nitrat und Sulfat dargestellt. Das Chlorid lieferte ausserdem noch ein Platinchloriddoppelsalz und die freie Base.

Das Chlorid.

Dasselbe tritt in zwei Formen auf, in Nadeln und in kleinen, scharf begrenzten Rhomboëdern, ist demnach vielleicht dimorph, wenn die Nadeln nicht etwa Krystallwasser enthalten. Man erhält es in Nadeln krystallisirt, wenn man eine Lösung des kohlensauren Salzes in verdünnter Natronlauge mit soviel Salzsäure fällt, dass der Niederschlag sofort erscheint. Die Nadeln verwandeln sich allmählich in die genannten Rhomboëder. Letztere entstehen auch überall da, wo man der Bildung der Krystalle etwas längere Zeit lässt, wenn man z. B. zur verdünnten Lösung des Carbonats in Natronlauge so wenig Salzsäure setzt, dass der Niederschlag erst nach einiger Zeit entsteht, oder wenn man die wässrige Lösung des Chlorids allmählich verdunsten lässt.

In Wasser löst es sich ziemlich leicht; aus der heiss gesättigten Lösung krystallisiren beim allmähligen Erkalten deutliche, klare, bernsteingelbe Rhomboëder aus. Da sie stets Mutterlauge eingeschlossen enthalten und deshalb beim Erhitzen decrepitiren, so wurden nicht sie zur Analyse benutzt, sondern das feine, weisse Krystallpulver, welches sich beim raschen Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung ausscheidet oder durch Zusatz von absolutem Alkohol gefällt wird.

Auf 110^0 erhitzt, giebt das vorher gut getrocknete Salz kein Wasser ab, erleidet überhaupt keinen Gewichtsverlust; in höherer Temperatur bräunt und zersetzt es sich schliesslich unter Entwicklung von Ammoniak und Salmiakdämpfen. Das Platin bleibt hierbei in Gestalt eines die Glaswände des Probirröhrchens überziehenden Platinspiegels zurück.

Nach den angeführten Methoden analysirt, lieferte das Salz folgende Zahlen:

Platin und Chlor:

1) Angew. Subst. 0,1903;	Platin	0,0852	=	44,77 %	Pt.
	Silber	0,1850	=	31,95 „	Cl.
2) Angew. Subst. 0,1895;	Platin	0,0847	=	44,69 „	Pt.
	Silber	0,1833	=	31,79 „	Cl.
3) Angew. Subst. 0,6623;	Platin	0,2962	=	44,72 „	Pt.
	Chlorsilber	0,8580	=	32,05 „	Cl.

Stickstoff:

Angew. Subst. 0,2674; Vol. 45,00; Barom. 751,3 Mm.; Temp. 20,0° = 0,05017 Stickstoff = 18,99 % N.

Diese Procentzahlen passen ganz gut für ein nach der Formel: $Pt(NH_3)_6Cl_4$ zusammengesetztes Salz:

	Gefunden. (Mittel.)	Berechnet.
Platin	44,73 %	44,79 %
Stickstoff	18,99 „	19,00 „
Chlor	31,93 „	32,13 „
Wasserstoff	4,38 „	4,08 „
	100,03	100,00

Das Chlorid giebt mit Platin- und Goldchlorid sehr schwer lösliche, dem Platinsalmiak ähnliche Niederschläge. Von diesen habe ich nur das Platindoppelsalz untersucht.

Die kleinen gelben Octaëder lösen sich erst in viel heissem Wasser. Dieses nimmt hierbei eine gelbe Farbe an und scheidet beim Erkalten das Salz in unregelmässig gekrümmten Krystallen wieder ab. Zur Untersuchung hatte ich daher das Salz nicht aus Wasser umkrystallisirt, sondern nach der Fällung mit wenig Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und hierauf bei 110° getrocknet.

Bei andauerndem Erhitzen auf 120° nimmt es eine hellere Farbe an und verliert Wasser. 0,2369 Grm. angewandter Substanz verloren 0,0096 Grm. Wasser = 4,05 %. Der Gehalt an Platin, Chlor und Stickstoff ergiebt sich aus folgenden Analysen:

Platin und Chlor:

Angew. Subst. 0,3320; Platin = 0,1615 = 48,61 % Pt.
Silber = 0,3509 = 34,74 „ Cl.

Stickstoff:

Angew. Subst. 0,1274; Vol. 12,2 Ccm.; Barom. 730,3 Mm.; Temp. 21,4° = 9,92 % N.

Das Doppelsalz hat demnach die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} ClNH_3 \\ ClNH_3 \end{matrix}\right\} \overset{IV}{Pt} \left\{\begin{matrix} NH_3NH_3Cl \\ NH_3NH_3Cl \end{matrix}\right., PtCl_4 + 2H_2O.$$

	Gefunden.	Berechnet.
Platin	48,61 %	48,41 %
Stickstoff	9,92 „	10,27 „
Chlor	34,74 „	34,72 „
Wasser	4,05 „	4,40 „

Das

Nitrat

entsteht aus dem Carbonat durch Behandlung mit Salpetersäure. Es bildet farblose kleine Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind und durch Zusatz von Salpetersäure wieder ausfallen. Beim Trocknen bei 110⁰ verliert das Salz nicht an Gewicht; stärker erhitzt, verpufft es lebhaft unter Feuererscheinung. Die Vermuthung, dass es analog den bisher beschriebenen Verbindungen zusammengesetzt sei und ihm demnach die Formel: $\left.\begin{matrix} NO_2ONH_3 \\ NO_2ONH_3 \end{matrix}\right\} \overset{IV}{Pt} \left\{\begin{matrix} NH_3NH_3ONO_2 \\ NH_3NH_3ONO_2 \end{matrix}\right.$ zukomme, wurde durch die Analyse bestätigt.

Platin:

Angew. Subst. 0,2164; Platin 0,0782 = 36,13 % Pt.

Stickstoff:

Angew. Subst. 0,0862; Vol. 20,0 Ccm.; Barom. 740,6 Mm.; Temp. 20,0° = 25,88 % N.

	Gefunden.	Berechnet.
Platin	36,13 %	36,18 %
Stickstoff	25,88 „	25,55 „

Während die bisher beschriebenen Salze mehr oder weniger deutlich krystallisiren, erscheint das

Sulfat

als ein weisses Pulver, welches nicht die geringste krystallinische Structur zeigt. Es wurde durch Zusatz von Schwefelsäure oder eines löslichen schwefelsauren Salzes zur Lösung eines der oben beschriebenen Salze erhalten. In Wasser ist es fast ganz unlöslich, so dass es aus den verdünntesten Lösungen ausgefällt wird. Auch Gypswasser bewirkt diese Fällung sofort.

Da ich hoffte, das Salz krystallisirt zu erhalten, wenn ich der Bildung desselben recht viel Zeit liess, so stellte ich in zwei grosse, dicht neben einander gesetzte Krystallisir-

schalen je ein kleines Cylinderchen, das eine verdünnte Lösung des Chlorids resp. von Schwefelsäure enthielt. Nun füllte ich die Schalen vorsichtig soweit mit Wasser an, dass die Oeffnungen der Cylinder sich nur wenig unter der Oberfläche der Flüssigkeiten befanden, und verband beide Schalen durch einen ebenfalls mit Wasser gefüllten Heber. Nach vier Wochen hatte sich auf dem Boden der mit der Chloridlösung versehenen Schale ein schwacher Bodensatz abgesetzt. Als sich die Menge desselben nicht mehr zu vergrössern schien, goss ich die überstehende Flüssigkeit ab, decantirte einige Male mit Wasser und trocknete den mikroskopisch krystallinischen Niederschlag.

Zur Ausführung mehrerer Analysen reichte leider das Material nicht aus, ich glaubte mich aber mit einer einzigen begnügen zu dürfen, da sie mit der Berechnung gut übereinstimmte.

Platin:

Angew. Subst. 0,2057; Platin 0,0799 = 38,84 % Pt. Die Formel $SO_2 \begin{matrix} ONH_3 \\ ONH_3 \end{matrix} \Big\} Pt \Big\{ \begin{matrix} NH_3\,NH_3O \\ NH_3\,NH_3O \end{matrix} \Big\} SO_2 + H_2O$ verlangt 38,82 % Platin.

Weitere Verbindungen der Base mit anderen Säuren habe ich zwar dargestellt, aber nicht analysirt. So erhielt ich durch Zusatz von chromsaurem Kali zur Lösung eines der beschriebenen Salze einen gelben Niederschlag, einen weissen durch phosphorsaures Natron oder Kieselflusssäure.

Verschiedene Versuche, die freie Basis darzustellen, gelangen nur zum Theil. Die besten Resultate wurden durch Kochen der Chloridlösung mit der äquivalenten Menge frisch gefällten Silberoxyds erhalten. Die heiss filtrirte Lösung reagirt stark alkalisch und trübt sich beim Erkalten unter Ausscheidung eines weissen Pulvers. Dieses weisse Pulver, höchst wahrscheinlich die freie Basis, besteht aus hexagonalen Täfelchen, ist sehr schwer in Wasser löslich und treibt Ammoniak aus seinen Verbindungen aus. In der Lösung der Base bewirken Säuren Niederschläge von den betreffenden, bereits beschriebenen Salzen; schon der Kohlensäuregehalt der Luft reicht hin, um auf der Oberfläche der Lösung eine weisse Haut von kohlensaurem Salz zu erzeugen.

Leider war der Base stets eine geringe Menge Silber beigemischt, so dass ich sie nicht quantitativ untersuchen konnte.

Ich wende mich nun zur Beschreibung derjenigen Versuche, bei denen die zu zersetzende Lösung von kohlensaurem Ammoniak nicht abgekühlt wurde.

Unter dieser Bedingung stieg die Temperatur der Lösung, welche zuerst gleich der des Zimmers war, allmählich auf 40°—50°. Die Ausscheidung eines weissen Niederschlags war nicht zu bemerken, die Flüssigkeit blieb im Gegentheil vollkommen klar und fand demnach eine Bildung der beschriebenen Platinsalze nicht statt. Wurde der Versuch nach mehrstündiger Dauer unterbrochen, und die Flüssigkeit zu allmähligem Erkalten hingestellt, so schieden sich schön ausgebildete, farblose, das Licht stark brechende Säulchen aus, die fast die Länge eines halben Centimeters erreichten. Bei längerem Verweilen in der Mutterlauge und besonders beim Erwärmen setzten sich grosse Luftblasen an die Krystalle an, welche Erscheinung sich dadurch erklärt, dass das ausgeschiedene Salz, wie ich weiter unten zeigen werde, ein saures kohlensaures Platinsalz ist. In der Mutterlauge befand sich ein schon bekanntes, auf andere Weise dargestelltes Salz, nämlich salpetersaures Platodiammonium.

Nach sorgfältiger Trennung von der Mutterlauge wurden die Krystalle mit wenig Wasser übergossen, worin sie sich leicht lösten, und umkrystallisirt. Die alkalisch reagirende Lösung, sowie die Krystalle selbst brausten mit Säuren auf; es lag also hier wiederum ein kohlensaures Salz vor, welches aber mit dem bei Abkühlung der Lösung entstandenen nicht identisch war, wie ausser aus diesem Verhalten gegen Wasser noch aus seinen sonstigen Eigenschaften und den Analysen folgte. Salpetersäure und salpetrige Säure war nicht zugegen. Trocknet man die Krystalle bei 110°, so verlieren sie unmerklich an Gewicht, durch stärkeres Erhitzen zersetzen sie sich aber ziemlich leicht. Sie färben sich hierbei zuerst braun und verbrennen schliesslich unter Feuererscheinung, indem sich Wasserdämpfe und Ammoniak entwickeln. Das Platin bleibt in glänzenden Pseudomorphosen zurück.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Platin:

Angew. Subst. 0,2116; Platin 0,1054 = 49,81 % Pt.

Kohlen- und Wasserstoff:

1) Angew. Subst. 0,1908; Kohlensäure 0,0446 = 6,37 % C
Wasser 0,0667 = 3,88 „ H

2) Angew. Subst. 0,3234; Kohlensäure 0,0753 = 6,35 „ C
Wasser 0,1113 = 3,82 „ H

Stickstoff:

Angew. Subst. 0,1797; Vol. 22,8 Ccm.; Barom. 758,5 Mm.; Temp. 20,9° = 12,25 % N.

Nach diesen Procentzahlen berechnet sich das Atomverhältniss zu $Pt_2N_7C_4O_{14}H_{27}$, wofür sich vielleicht folgende Formel aufstellen lässt:

$$\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\left(\begin{matrix} Pt^{IV} \\ | \\ Pt^{IV} \end{matrix}\right)^{VI} \begin{matrix} NH_3NH_3O.CO.OH \\ NH_3NH_3O.CO.OH \\ NH_3NH_3O.CO.OH \\ NH_3O.CO.OH \end{matrix}$$

	Gefunden.	Berechnet.
Platin	49,81 %	49,94 %
Stickstoff	12,25 „	12,36 „
Kohlenstoff	6,36 „	6,06 „
Wasserstoff	3,85 „	3,40 „

Auch in Bezug auf dieses Salz muss ich die Frage noch offen lassen, ob darin die Complexe NH_3NH_3 oder NH_4NH_2 anzunehmen sind.

Was nun das gelöste Platinsalz anbetrifft, so wurde zur Untersuchung desselben die ursprüngliche Lösung filtrirt und eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und durch absoluten Alkohol gefällt. Es fiel ein weisser, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der durch mehrmaliges Lösen und Fällen gereinigt wurde. Dieses Salz zeigt alle Eigenschaften des salpetersauren Platodiammoniums, $Pt\left\{\begin{matrix} NH_3NH_3ONO_2 \\ NH_3NH_3ONO_2 \end{matrix}\right.$ und gab analysirt folgende Zahlen:

Platin:

1) Angew. Subst. 0,1442; Platin 0,0728 = 50,48 % Pt.

2) Angew. Subst. 0,1403; Platin 0,0709 = 50,54 % Pt.

Wasserstoff:

Angew. Subst. 0,1520; Wasser 0,0534 = 3,24 % H.

Stickstoff:.

Angew. Subst. 0,1479; Vol. 29,75 Ccm.; Barom. 748,3 Mm.; Temp. 29,6° = 21,53 % N.

	Gefunden.	Berechnet.
Platin	50,51 %	50,77 %
Stickstoff	21,53 „	21,54 „
Wasserstoff	3,24 „	3,08 „

Erwärmt man es mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure, so erhält man schön himmelblau gefärbte Octaëder. In einem Falle, wo die Lösung wahrscheinlich zu verdünnt war, hatten die Octaëder eine grüne Farbe. Beide Zersetzungsprodukte vertragen das Trocknen auf dem Wasserbade, detoniren aber bei höherer Temperatur.

Das blaue Salz selbst zu untersuchen, hielt ich nicht für räthlich, denn das geringe mir zur Verfügung stehende Material konnte wegen seiner Eigenschaft, beim Erhitzen sich lebhaft zu zersetzen, leicht unzuverlässige Resultate liefern. Ich übergoss es mit Wasser, um es umzukrystallisiren. Es färbte sich augenblicklich weiss und liess einen Geruch nach salpetriger Säure erkennen. Diese Wahrnehmung entsprach ganz meiner Erwartung, denn so musste sich in der That das aus dem salpetersauren Platodiammoniumoxyd durch salpetrige Säure dargestellte salpetrig-salpetersaure Platindiammoniumoxyd, $\frac{ONO}{ONO}Pt\left\{\begin{matrix}NH_3NH_3ONO_2\\NH_3NH_3ONO_2\end{matrix}\right.$, verhalten, indem es durch Wasser weiter in sesquisalpetersaures Platindiammonium, $\frac{OH}{NO_2O}Pt\frac{NH_3NH_3ONO_2}{NH_3NH_3ONO_2}$ zersetzt wurde. Die gefundenen Procente stimmen genügend mit den für letzteres Salz berechneten Zahlen überein:

Angew. Subst. 0,1507; Platin 0,0632 = 41,93 % Pt.
Berechnet: 41,21 % Pt.

Das aus der ursprünglichen Lösung sich ausscheidende Salz:

$$\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\left(\begin{matrix} Pt^{IV} \\ | \\ Pt \end{matrix}\right)^{VI} \begin{matrix} NH_3.NH_3O.CO.OH \\ NH_3.NH_3O.CO.OH \\ NH_3.NH_3O.CO.OH \\ NH_3.O.CO.OH \end{matrix}$$

giebt mit Salpetersäure bemerkenswerthe Reactionen, welche auf einen nahen Zusammenhang desselben mit salpetersaurem Platodiammonium hinzuweisen scheinen. In der Kälte entsteht durch Salpetersäure ein farbloser Niederschlag, der sich beim Erwärmen sofort, sonst erst nach längerer Zeit in blaue Octaëder verwandelt. Bei Anwendung kalter verdünnter Lösungen kann man daher beide Formen, farblose, lange, rechteckige Täfelchen und himmelblaue Octaëder neben einander beobachten. Das farblose Salz löst sich leicht in Wasser, lässt sich daraus umkrystallisiren und liefert mit Salpetersäure erwärmt, blaue Octaëder. Hieraus erklärt sich die Erscheinung, dass das durch Salpetersäure gefällte Salz beim Erwärmen mit der Mutterlauge und überschüssiger Salpetersäure sich in blaue Octaëder verwandelt. Von diesem farblosen Salz habe ich eine Analyse gemacht, die mich aber leider nicht zu einer annehmbaren Formel führte. Da ich auch noch das durch weitere Einwirkung von Salpetersäure entstehende blaue Salz untersuchen wollte, so sah ich wegen mangelnden Materials von weiteren Analysen ab.

Platin:

Angew. Subst. 0,3016; Platin 0,1510 = 50,63 % Pt.

Kohlenstoff und Wasserstoff:

Angew. Subst. 0,2189; Kohlenstoff 0,0051 = 0,63 % C
Wasser 0,0732 = 3,71 „ H.

Stickstoff:

Angew. Subst. 0,2379; Vol. 47,6 Ccm.; Barom. 750,2 Mm.; Temp. 27,4° = 22,57 % N.

Wahrscheinlich war das Salz nicht ganz rein, wofür auch der Gehalt an Kohlenstoff spricht.

Zu befriedigenderen Resultaten führte die Analyse des durch weitere Einwirkung von Salpetersäure entstehenden blauen Salzes. Dieses war seinem chemischen und physikalischen Verhalten nach nicht von dem aus salpetersaurem

Platodiammonium erhaltenen salpetrig-salpetersauren Platindiammoniumoxyd zu unterscheiden. Das durch Wasser erhaltene Zersetzungsprodukt zeigte einen Platingehalt von 40,85%.

Angew. Subst. 0,0612; Platin 0,0250 = 40,85 % Pt;

mithin eine genügende Uebereinstimmung mit der berechneten Menge: 41,21 % Platin.

Demnach liess sich auch aus den beim Erkalten der ursprünglichen Lösung sich ausscheidenden Salz durch Einwirkung von Salpetersäure sesquisalpetersaures Platindiammoniumoxyd indirect darstellen. Ob das bei dieser Reaction sich zuerst ausscheidende farblose Salz salpetersaures Platodiammoniumoxyd ist, welches sich durch weitere Einwirkung von Salpetersäure und schliesslich von Wasser in salpetersaures Platodiammonium resp. in sesquisalpetersaures Platindiammonium verwandelte, oder ob die Bildung des letzteren Salzes auf andere Weise vor sich gegangen ist, wage ich nicht zu entscheiden, obgleich die erstere Annahme wohl die einfachste ist.

Ehe ich versuche, den in dieser Arbeit beschriebenen neuen Platinbasen einen Platz unter den schon bekannten anzuweisen, wird es zweckmässig sein, sich die wichtigsten derselben zu vergegenwärtigen. Ich ordne dieselben nach der Werthigkeit des Platins und gebe nur der Uebersichtlichkeit halber rationelle Formeln an, obgleich bei vielen derselben die Constitution noch nicht mit Sicherheit festzustellen gewesen ist.

Das Platin tritt auf:

a. zweiwerthig

in den

1) Platammoniumverbindungen:

$$Pt^{II}\begin{cases} NH_3Cl \\ NH_3Cl \end{cases}, \; (PP,\ a,\ \alpha)^{1)};$$

2) Platosemidiammonium:

$$Pt^{II}\begin{cases} NH_3NH_3Cl \\ Cl \end{cases}, \; (PP,\ a,\ \beta);$$

isomer mit dem vorhergehenden Salz;

---

[1]) Die Buchstaben verweisen auf die betreffenden Stellen in Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, 6. Aufl., III, S. 1089 u. f.

3) **Platomonodiammonium:**

$$Pt^{II}\left\{\begin{matrix} NH_3\,NH_3\,Cl \\ NH_3\,Cl \end{matrix}\right., \ (PP,\ b);$$

4) **Platodiammonium:**

$$Pt^{II}\left\{\begin{matrix} NH_3\,NH_3\,Cl \\ NH_3\,NH_3\,Cl \end{matrix}\right., \ (PP,\ c);$$

b. vierwerthig:

5) **Platinammonium:**

$$\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} Pt^{IV}\left\{\begin{matrix} NH_3\,Cl \\ NH_3\,Cl \end{matrix}\right., \ (RR,\ b,\ \alpha,\ \alpha\alpha);$$

6) **Platinsemidiammonium:**

$$\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} Pt^{IV}\left\{\begin{matrix} NH_3\,NH_3\,Cl \\ Cl \end{matrix}\right., \ (RR,\ b,\ \alpha,\ \beta\beta);$$

isomer mit No. 5;

7) **Platinmonodiammonium:**

$$\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} Pt^{IV}\left\{\begin{matrix} NH_3\,NH_3\,Cl \\ NH_3\,Cl \end{matrix}\right., \ (RR,\ b,\ \beta);$$

8) **Platindiammonium:**

$$\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} Pt^{IV}\left\{\begin{matrix} NH_3\,NH_3\,Cl \\ NH_3\,NH_3\,Cl \end{matrix}\right., \ (RR,\ b,\ \gamma);$$

9) **Ammonplatindiammonium:**

$$\left.\begin{matrix} Cl\,NH_3 \\ Cl\,NH_3 \end{matrix}\right\} Pt^{IV}\left\{\begin{matrix} NH_3\,NH_3\,Cl \\ NH_3\,NH_3\,Cl \end{matrix}\right.;$$

c. Doppelatom Platin sechswerthig:

10) **Diplatinammonium:**

$$\begin{matrix} J \\ J \end{matrix}\begin{bmatrix} Pt \\ Pt \end{bmatrix}^{VI}\begin{matrix} \left\{\begin{matrix} NH_3\,J \\ NH_3\,J \end{matrix}\right. \\ \left\{\begin{matrix} NH_3\,J \\ NH_3\,J \end{matrix}\right. \end{matrix}, \ (Y,\ a);$$

11) **Diplatinsemidiammonium:**

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\begin{bmatrix} Pt \\ Pt \end{bmatrix}^{VI}\begin{matrix} \left\{\begin{matrix} NH_3\,NH_3\,Cl \\ O \end{matrix}\right. \\ \left\{ NH_3\,NH_3\,Cl \right. \end{matrix}, \ (TT);$$

12) **Diplatinmonodiammonium:**

$$\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\begin{bmatrix} Pt \\ Pt \end{bmatrix}^{VI}\begin{matrix} \left\{\begin{matrix} NH_3\,NH_3\,O.CO.OH \\ NH_3\,NH_3\,O.CO.OH \end{matrix}\right. \\ \left\{\begin{matrix} NH_3\,NH_3\,O.CO.OH \\ NH_3\,O.CO.OH \end{matrix}\right. \end{matrix};$$

18) **Diplatindiammonium:**

$$\begin{matrix} J \\ J \end{matrix}\begin{bmatrix} Pt \\ Pt \end{bmatrix}^{VI} \begin{matrix} \left\{ \begin{matrix} NH_3\,NH_3\,O\,NO_2 \\ NH_3\,NH_3\,O\,NO_2 \end{matrix} \right. \\ \left\{ \begin{matrix} NH_3\,NH_3\,O\,NO_2 \\ NH_3\,NH_3\,O\,NO_2 \end{matrix} \right. \end{matrix} \quad (A''');$$

In dieser Zusammenstellung sind die beiden neuen Platinbasen als No. 9 und No. 12 mit aufgeführt, und ihre Namen in entsprechender Weise gebildet worden. Sind nun schon diese beiden Basen interessant, zumal die erstere, da sie mehr Ammoniak als irgend eine bisher bekannte enthält, so nimmt wohl in noch höherem Maasse die Art und Weise ihrer Bildung unser Interesse in Anspruch.

In Folge einer modificirten Elektrolyse entstehen aus kohlensaurem Ammon und dem als Elektroden dienenden Platin ausser salpetersaurem und salpetrigsaurem Ammon, Harnstoff und einem fettartigen Körper bei Abkühlung des Elektrolyten kohlensaures Ammonplatindiammonium, bei erhöhter Temperatur salpetersaures Platodiammonium und kohlensaures Diplatinmonodiammonium.

Bei dem Versuche, diesen Vorgang zu erklären, beschränke ich mich lediglich auf die Platinbasen, da über die Bildung des Harnstoffs schon Drechsel in der oben citirten Abhandlung eine befriedigende Erklärung gegeben hat. Der Fettkörper tritt nur in so geringer Menge auf, dass seine chemische Natur noch nicht erkannt werden konnte, und es also vor der Hand noch unmöglich ist, Vermuthungen über die Art und Weise seiner Bildung auszusprechen.

Die einfachste Erklärung scheint mir folgende zu sein.

Die Elektrolyse geht zunächst ganz in der gewöhnlichen Weise vor sich, d. h. $(NH_4)_2\,CO_3$ zerfällt in $2\,NH_4$ und CO_3. Ersteres vereinigt sich in statu nascendi am — Pol mit dem Platin zu $Pt\left\{ \begin{matrix} HNH_3 \\ HNH_3 \end{matrix} \right.$, was genau so viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, wie die Bildung von Ammoniumamalgam. Im nächsten Moment wird der bisher negative Pol zum positiven Pol, und es tritt zu jener Verbindung: CO_3:

$$Pt\left\{ \begin{matrix} HNH_3 \\ HNH_3 \end{matrix} \right. + CO\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} = Pt\left\{ \begin{matrix} NH_3O \\ NH_3O \end{matrix} \right\} CO + H_2,$$

d. i. kohlensaures Platosammonium. Nun aber ist in Folge der Dissociation des kohlensauren Ammons stets NH_3 in der Lösung vorhanden und die Platosammoniumsalze haben die Eigenschaft, unter Aufnahme von NH_3 direct in Platodiammoniumsalze überzugehen:

$$Pt\left\{\begin{matrix} NH_3O \\ NH_3O \end{matrix}\right\}CO + 2\,NH_3 = Pt\left\{\begin{matrix} NH_3\,NH_3O \\ NH_3\,NH_3O \end{matrix}\right\}CO.$$

Ist letzteres gebildet, und seine Anwesenheit habe ich ja nachgewiesen, so kommt bei nochmaligem Polwechsel $2\,NH_4$ hinzu:

$$Pt\left\{\begin{matrix} NH_3\,NH_3O \\ NH_3\,NH_3O \end{matrix}\right\}CO + 2NH_4 = \left.\begin{matrix} HNH_3 \\ HNH_3 \end{matrix}\right\}Pt\left\{\begin{matrix} NH_3\,NH_3O \\ NH_3\,NH_3O \end{matrix}\right\}CO,$$

indem Pt^{II} zu Pt^{IV} wird. Bei abermaligem Polwechsel kommt CO_3 hinzu, wobei wieder H_2 abgespalten wird und das unlösliche Carbonat entsteht:

$$\left.\begin{matrix} HNH_3 \\ HNH_3 \end{matrix}\right\}Pt\left\{\begin{matrix} NH_3\,NH_3O \\ NH_3\,NH_3O \end{matrix}\right\}CO + CO\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} = CO\begin{matrix} ONH_3 \\ ONH_3 \end{matrix}\left.\vphantom{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}}\right\}Pt\left\{\begin{matrix} NH_3\,NH_3O \\ NH_3\,NH_3O \end{matrix}\right\}CO + H_2.$$

Das andere Salz mag auf ähnliche Weise entstehen, indem zunächst wieder ein Platodiammoniumsalz, daneben aber auch ein Platomonodiammoniumsalz gebildet wird (s. auch Gmelin-Kraut, a. a. O. S. 1163). In höherer Temperatur wirkt aber $(NH_4)_2$ auf diese Salze nicht mehr ein, sondern nur CO_3, wobei dann je ein Molekül beider Salze mit H_2O, CO_2 und CO_3 geben:

$$Pt\left\{\begin{matrix} NH_3\,NH_3O \\ NH_3\,NH_3O \end{matrix}\right\}CO + Pt\left\{\begin{matrix} NH_3\,NH_3O \\ NH_3O \end{matrix}\right\}CO + 3\,H_2O + CO_2 + CO_3$$

$$= \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\begin{bmatrix} Pt \\ Pt \end{bmatrix}^{IV}\begin{matrix} NH_3\,NH_3O\,.\,CO\,.\,OH \\ NH_3\,NH_3O\,.\,CO\,.\,OH \\ NH_3\,NH_3O\,.\,CO\,.\,OH \\ NH_3O\,.\,CO\,.\,OH \end{matrix}$$

Ueber die Ammonplatindiammoniumverbindungen;

Bemerkungen zu der vorhergehenden Abhandlung

von

E. Drechsel.

Die in der vorstehenden Abhandlung von B. Gerdes beschriebenen Ammonplatindiammoniumverbindungen beanspruchen, wie aus Folgendem ersichtlich, ein ganz besonderes Interesse. Aus Gerdes' Untersuchung geht hervor, dass das Chlorid und ebenso das Nitrat in Wasser leicht, die freie Base aber nur sehr schwer löslich ist, und dass die Lösungen der ersteren durch kohlensaures Natron, doppelt chromsaures Kali, phosphorsaures Natron, Schwefelsäure, Gypswasser, Kieselflusssäure gefällt werden; ich kann dem noch hinzufügen, dass auch durch oxalsaures Ammon, unterschwefligsaures Natron und Ferrocyankalium Niederschläge hervorgebracht werden, nicht aber durch Ferridcyankalium und unterschwefelsauren Baryt. Mit anderen Worten, die Ammonplatindiammoniumsalze zeigen ganz das Verhalten der alkalischen Erden, sie sind speciell den Barytsalzen so ähnlich, dass sie durch die angeführten Reagentien nicht von letzteren unterschieden werden können. An diesem Ergebnisse wird nichts geändert durch den Umstand, dass die Platin- und Goldchloriddoppelsalze in Wasser sehr schwer, die entsprechenden Verbindungen der Erdalkalien aber leicht löslich sind, denn ähnliche Unterschiede finden sich allbekanntermaassen auch zwischen Kalk-, Baryt- und Strontianverbindungen. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen anfangs auch nicht, erst nach einiger Zeit, bei ersterem nach längerer, bei letzterem nach kürzerer, entsteht ein rostbrauner unlöslicher Niederschlag, der aber offenbar ein Zersetzungsprodukt ist, denn es gelang nicht, aus demselben eine andere Ammonplatindiammoniumverbindung wieder darzustellen.

Die Ammonplatindiammoniumverbindungen liefern demnach das erste Beispiel einer zusammengesetzten Base, welche

zu den Erdalkalien in demselben Verhältnisse steht, wie das Ammonium zu den Alkalien. Dass es solche Basen geben müsse, hatte ich schon immer vermuthet, und ich bin nunmehr zu der Ueberzeugung gekommen, dass wir auch noch andere kennen lernen werden, welche gleich der Thonerde etc. Alaune zu bilden befähigt sind, überhaupt, dass wir für alle Gruppen elementarer Basen (und Säuren) analoge zusammengesetzte auffinden werden. Damit tritt aber die Aufgabe an uns heran, die schon bekannten, wie die neu entdeckten Basen genauer auf ihre Reactionen zu untersuchen, als dies bislang zu geschehen pflegte, denn unsere jetzigen Kenntnisse in dieser Hinsicht beschränken sich doch im Grossen und Ganzen darauf, dass wir die Zusammengehörigkeit der Ammonium-, Phosphonium- etc. Basen mit den Alkalien (und die des Cyans mit den Halogenen) erkannt haben. Selbst bei so vielfach bearbeiteten Verbindungen, wie den Platinbasen, reicht das vorliegende thatsächliche Material nur sehr selten aus, um bestimmen zu können, zu welcher Gruppe dieselben gehören; und doch wäre es gerade bei diesen von grösstem Interesse, zu untersuchen, wie sich der chemische Charakter derselben mit dem zunehmenden Ammoniakgehalte ändert.

Noch ein anderer Punkt verdient aber hervorgehoben zu werden: während Barium, Calcium, Strontium zweiwerthig sind, ist Ammonplatindiammonium vierwerthig; somit besteht hier ein ganz ähnliches Verhältniss, wie zwischen den einwerthigen Alkalien und den zweiwerthigen Diphosphonium- etc. Verbindungen. Hier wie dort finden wir trotz der verschiedenen Werthigkeit die denkbar grösste Aehnlichkeit im chemischen Verhalten, so dass wir daraus schliessen müssen, dass der chemische Charakter eines Elementes oder Radicals nicht von der Werthigkeit desselben abhängt. Umgekehrt ergiebt sich eine werthvolle Bestätigung dieses Schlusses aus der allbekannten Thatsache, dass zwei Basen von gleicher Werthigkeit ganz verschiedenen chemischen Charakter zeigen können, wie z. B. Baryt und Kupferoxyd. Diese Thatsachen sprechen aber deutlich gegen die Anschauungen, welche dem sog. periodischen Systeme der Elemente von Mendelejeff

zu Grunde liegen. Abgesehen davon, dass a priori gar kein Grund abzusehen ist, warum sich alle Elemente nach ihrem steigenden Atomgewichte in eine einzige Reihe müssten ordnen lassen, würde ein solches System doch nur dann als ein natürliches angesehen werden können, wenn alle Gruppen desselben durch Elemente von ähnlichem chemischem Charakter gebildet würden. Diese Forderung wird nun allerdings durch das periodische System in manchen Fällen erfüllt, z. B. durch die Gruppen F, Cl, Br, J oder O, S, Se, Te etc., aber in vielen, wenn nicht in der Mehrzahl der Gruppen finden wir zwischen und neben solchen zusammengehörigen Elementen andere, die nur dem System zu Liebe dahingestellt worden sind, z. B. Mn bei Cl und Br, Di zwischen Nb und Ta, Au bei Os, Ir, Pt oder gar bei den Alkalien etc. Was speciell diese Stellung des Mangans anlangt, so liegen für dieselbe keine anderen Gründe vor, als die Siebenwerthigkeit desselben und die Isomorphie von $KMnO_4$ mit $KClO_4$ — zwei Gründe, welche weder einzeln noch zusammengenommen als zwingend angesehen werden können. Denn die Uebermangansäure und die Ueberchlorsäure sind die einzigen Verbindungen dieser beiden Elemente, welche etwa in Parallele gestellt werden können, in allen anderen Punkten erweisen sich Mn und Cl als total verschieden. Dieses Beispiel beweist ebenfalls, dass die Valenz eines Elementes nichts mit dessen chemischem Charakter zu thun hat, und was den Isomorphismus zwischen $KMnO_4$ und $KClO_4$ betrifft, so beweist derselbe nicht mehr und nicht weniger als derjenige von Kalkspath und Natronsalpeter, d. h. in Bezug auf den chemischen Charakter von Mn und Cl und ihre Zusammengehörigkeit nichts. Mangan ist im Gegentheil nach Allem, was wir über dieses Element wissen, als der nächste Verwandte von Chrom und Eisen zu betrachten, mit denen es aber im System nicht in eine Gruppe vereinigt werden konnte. Gerade in diesem Falle würde es sich aber der Mühe verlohnen, der Forderung Mendelejeff's Genüge zu thun und die höchsten Oxydationsstufen von Cr (Ueberchromsäure) und Fe eingehend zu untersuchen, obgleich gerade die Resultate derartiger neuerer Forschungen (Ueber-

borsäure, Ueberschwefelsäure) den Vertheidigern des periodischen Systems ernstliche Schwierigkeiten bereiten, da sie das Fundament desselben, das regelmässige Ansteigen der Werthigkeit von Gruppe zu Gruppe zerstören. Das Studium der niederen Oxydationsstufen dürfte sich in der Folge als ebenso wichtig erweisen, wie dasjenige der höchsten; wenn es z. B. gelingen sollte, ein Chlorid Al_2Cl_4, analog Fe_2Cl_4. darzustellen, so würde dies von grösstem Interesse sein. Auf der Forderung, dass für die Aufstellung eines natürlichen Systems der Elemente vor allem der chemische Charakter derselben berücksichtigt werden muss, kann nicht fest genug bestanden werden, denn dieser ist die Resultante aller wichtigen ursprünglichen, zur Zeit noch undefinirbaren Eigenschaften der elementaren Atome, während die Valenz, wie oben gezeigt, nur nebensächliche Bedeutung besitzt.

Wenn nun aber der chemische Charakter einer Verbindung nicht von der Werthigkeit derselben abhängt, so muss er durch die Constitution bedingt werden — ein Satz, der bekanntlich mit bestem Erfolg für die Erklärung der Isomerien benutzt wird, der aber noch weiterer Anwendung fähig ist, wie hier wenigstens kurz angedeutet werden mag. Denn in der That ist bei unseren jetzigen Kenntnissen ein anderer Grund für die Aehnlichkeit, welche zwei oder mehrere Körper in ihrem chemischen Verhalten zeigen, nicht abzusehen, und es ist nur consequent, auch bei dem Vergleiche von sog. Elementen unter sich oder mit zusammengesetzten Radicalen auf denselben zurückzugreifen. Wenn K, Rb und Cs sich einander so ähnlich verhalten, so erklärt sich dies unmittelbar durch die Annahme, dass sie die gleiche Constitution besitzen; und wenn ihnen die Ammoniumbasen ebenfalls ähnlich sind, so können wir daraus schliessen, dass den genannten Metallen dieselbe Constitution zuzuschreiben ist, wie dem Ammonium: X_4Y. Dasselbe gilt für die alkalischen Erden und das Ammonplatindiammonium, sowie für das Cyan und die Halogene. Wie zwei wirklich elementare, von einander substantiell verschiedene Atome in ihrem chemischen Verhalten Aehnlichkeit zeigen könnten, ist nicht zu begreifen; im Gegentheil muss man erwarten — und Alles

deutet darauf hin, dass dem so ist — dass sie die denkbar grössten Verschiedenheiten darbieten werden. Die wirklich elementaren Substanzen werden daher auch nicht classificirt oder sonst in ein System gebracht werden können, sondern nur beliebig neben einander gestellt, und die nächsten Verbindungen derselben, zu denen unsere sog. Elemente gehören, werden nach dem nämlichen Principe geordnet werden müssen, wie jetzt die organischen Verbindungen, nach ihrer Constitution.

Leipzig, im October 1882.

Ueber Schwefelkohlenstoff, insbesondere dessen Verhalten zu Kaliumpermanganat;

von

Eugen Obach.

Durch ein Referat in der Chemikerzeitung[1]), sowie in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft[2]) erfuhr ich vor Kurzem, dass E. Allary vorgeschlagen habe, den Schwefelkohlenstoff durch Schütteln mit einer wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat und nachheriges Waschen zu reinigen. Diese Nachricht hat mich insofern interessirt, als ich schon vor längerer Zeit denselben Weg zur Reinigung versucht hatte, jedoch zu der Ueberzeugung gelangt war, dass durch Kaliumpermanganat eine ausreichende Reinheit des Schwefelkohlenstoffs nicht erzielt werden könne.

In meinen Laboratoriums-Journale finde ich hierüber folgende Aufzeichnung:

15. December 1879.

„Käuflicher CS_2 (300 Ccm.) mit einer ziemlich concentrirten Lösung von $KMnO_4$ (50 Ccm.) tüchtig durchgeschüttelt, zeigt

---

[1]) Chem. Zeitg. vom 9. Juni 1881, S. 403.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. vom 27. Juni 1881, S. 1395.

noch widrigen Geruch und scheidet mit Hg reichlich pulveriges HgS ab."

Ferner:

1. Januar 1880 (Fortsetzung).

„Es haben sich drei Schichten abgetrennt, zu unterst der CS_2, dann flockiges braunes H_2MnO_3, zu oberst die klare farblose wässrige Flüssigkeit. Der abgezogene CS_2 besitzt noch immer widrigen Geruch und giebt starke Reaction mit Hg."

Ein ähnliches Resultat wurde damals mit wässrigen Lösungen von Chromsäure, sowie von Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhalten, d. h. der Schwefelkohlenstoff wurde weder von den übel riechenden Oelen, noch von dem darin vorhandenen freien Schwefel befreit.

Zur Aufklärung des Widerspruches zwischen diesen meinen älteren Beobachtungen und dem neuerdings gemachten Vorschlage des Herrn E. Allary beschloss ich, bei nächster Gelegenheit weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen. Dies ist nun seitdem geschehen, und ich will an dieser Stelle über das Ergebniss derselben Bericht erstatten, indem ich gleichzeitig auch einige andere Versuche mit erwähne, die bei dieser Veranlassung angestellt wurden.

§ 1. Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zu Kaliumpermanganat.

A. Versuche mit reinem Schwefelkohlenstoff.

Zunächst schien es angezeigt, das Verhalten des völlig reinen Schwefelkohlenstoffs gegen Kaliumpermanganat näher kennen zu lernen. Der zu diesem Zwecke verwendete Schwefelkohlenstoff war allerdings schon vor einiger Zeit gereinigt worden, derselbe hatte jedoch, da er sorgfältig vor Licht und Feuchtigkeit geschützt gewesen war, seine Reinheit völlig bewahrt, er besass einen rein ätherischen Geruch.

1) In einer Stöpselflasche wurden 100 Ccm. desselben mit 50 Ccm. destillirtem Wasser übergossen, und hierauf wurde aus einer Glashahnbürette tropfenweise Chamäleonlösung zugefügt. 100 Ccm. der betreffenden Chamäleonlösung entsprachen einer Eisenmenge von 1,665 Grm.

Nach Zusatz von $^1/_4$ Ccm. war das Wasser schwach purpurrosa gefärbt. Beim Durchschütteln hielt sich die Färbung mehrere Minuten unverändert, ging aber dann allmählich in Zwiebelroth über. Bei einem weiteren Zusatze von 1 Ccm. trat gleichfalls nach einiger Zeit diese Farbenänderung ein, welche eine Reduction der Chamäleonlösung anzeigte. Die zwei Flüssigkeiten wurden jetzt im Scheidetrichter getrennt, der CS_2 gewaschen und von Neuem mit 50 Ccm. destillirtem Wasser übergossen, dem $^1/_2$ Ccm. Chamäleonlösung zugesetzt wurde. Auch diesmal trat nach einiger Zeit die Farbenänderung ein, worauf wiederum getrennt und gewaschen wurde. Dieselbe Operation wurde noch zweimal wiederholt. Bei der vierten Behandlung trat die Aenderung der Färbung, welche der Zusatz von $^1/_4$ Ccm. Chamäleonlösung hervorgebracht hatte, erst nach Verlauf von mehr als einer Stunde ein.

Die bisherigen Versuche wurden im hellen Tageslichte ausgeführt. Um zu erfahren, ob die Gegenwart des Lichtes irgend welche Rolle bei der beobachteten Farbenänderung spiele, wurde die nächste Behandlung bei Lichtabschluss vorgenommen. Jetzt erfolgte die Reduction der Chamäleonlösung merkbar langsamer, dieselbe war erst nach $1^1/_2$ Stdn. eben erkennbar, trat jedoch nach längerem Verweilen im Dunkeln gleichfalls vollständig ein, indem die Farbe in's Braungelbe sich verändert hatte. Als der CS_2 ein sechstes Mal mit sehr verdünnter Chamäleonlösung behandelt wurde, und zwar im diffusen Tageslicht, trat die Reduction wiederum ebenso rasch ein, als bei den drei ersten Behandlungen. Alles zusammengerechnet hatten die 100 Ccm. jetzt $2^1/_2$ Ccm. der ursprünglichen Chamäleonlösung reducirt.

Es geht hieraus hervor, dass reiner Schwefelkohlenstoff an und für sich reducirend auf schwache Chamäleonlösung wirken kann und dass diese Reduction im Lichte rascher verläuft, als im Dunkeln, jedoch auch im letzteren Falle, und wie ein besonderer Versuch zeigte, auch bei Luftabschluss nicht unterbleibt. Selbstredend hatte man sich zuvor überzeugt, dass weder das destillirte Wasser, noch die Gefässe,

welche zu den Versuchen benutzt wurden, irgend welche reducirende Wirkung auf Chamäleonlösung ausübten.

2) Während bei dem soeben erwähnten Versuche die verdünnte Chamäleonlösung ohne weiteren Zusatz zur Verwendung kam, so wurde dieselbe jetzt mit etwas Schwefelsäure angesäuert. Im Uebrigen wurde der Versuch in derselben Weise mit 100 Ccm. reinem Schwefelkohlenstoff und 50 Ccm. destillirten Wasser, dem nach und nach das Chamäleon zugefügt wurde, angestellt. Es zeigte sich, dass durch den Säurezusatz die Farbenänderung rascher erfolgte, als ohne denselben, so dass sehr bald völlige Entfärbung der wässrigen Flüssigkeit eingetreten war. Im Ganzen wurden bei diesem Versuche nach und nach 2 Ccm. Chamäleonlösung zugesetzt und entfärbt. Als der Schwefelkohlenstoff nach der Behandlung wiederum mit metallischem Quecksilber geprüft wurde, konnte nach wie vor keine Färbung desselben beobachtet werden.

3) Bei den beiden vorhergehenden Versuchen wurde beobachtet, dass es in Bezug auf die Zeit, welche zur Entfärbung einer bestimmten Menge Chamäleonlösung durch reinen Schwefelkohlenstoff erforderlich war, nicht gleichgiltig ist, wie lange vor dem Zusatze derselben das Wasser schon in Berührung mit dem Schwefelkohlenstoff gewesen war. Diese Beobachtung schien für die Erklärung der Ursache der Entfärbung resp. Reduction des Chamäleons durch reinen Schwefelkohlenstoff von Bedeutung zu sein, und wurde demgemäss weiter verfolgt.

In jede von zwei gleichen Stöpselflaschen wurden 100 Ccm. frisch gereinigter Schwefelkohlenstoff gebracht und darauf 50 Ccm. destillirtes Wasser gegossen. Zu der einen Wassermenge wurden 0,5 Ccm. Chamäleonlösung sogleich hinzugefügt, erst nach Verlauf von etwa einer halben Stunde konnte eine Aenderung der Farbe deutlich wahrgenommen werden. Die zweite Flasche wurde vorläufig im Dunkeln bei Seite gestellt. Als nun nach ungefähr 15stünd. Stehen dem Wasser dieser Flasche ebenfalls Chamäleonlösung zugesetzt wurde, trat auf der Stelle Missfärbung derselben ein. Gleichzeitig konnte vor dem Chamäleonzusatze sowohl durch

Bleipapier, als auch schon durch den Geruch die Gegenwart von **Schwefelwasserstoff** in der Flasche erkannt werden, nachher war derselbe nicht mehr vorhanden. Der Grund der entfärbenden Wirkung des reinen Schwefelkohlenstoffs auf eine wässrige Lösung von übermangansaurem Kali war somit in der Bildung von Schwefelwasserstoff aus Schwefelkohlenstoff und Wasser zu suchen, eine Umsetzung, welche demnach schon innerhalb eines verhältnissmässig kurzen Zeitraumes und selbst im Dunkeln vor sich gehen kann.

4) Zur weiteren Bestätigung dieser Schwefelwasserstoffbildung wurden drei Flaschen im Dunkeln hingestellt, deren eine nur reinen Schwefelkohlenstoff, die zweite nur destillirtes Wasser, die dritte aber gleichzeitig denselben Schwefelkohlenstoff und dasselbe Wasser enthielt. In alle drei wurden Papierstreifchen gehängt, die mit einer schwach sauren Lösung von Bleiacetat betupft waren. Nach einer Stunde war in der dritten Flasche bereits die Bildung von Schwefelblei bemerklich, nach vier Stunden war der Papierstreifen braun und nach noch längerer Zeit schwarz geworden. Die Streifen in den beiden anderen Flaschen zeigten auch nach vielen Stunden noch keine Färbung, aber nach sehr langem Verweilen war doch an dem über reinem Schwefelkohlenstoff aufgehängten Streifchen eine äusserst schwache Bräunung erkennbar. Diese rührte offenbar davon her, dass sich der dampfförmige Schwefelkohlenstoff mit dem Wasser der Bleilösung unter Schwefelwasserstoffbildung umgesetzt hatte.

Dieser Versuch bestätigt somit die Bildung des Schwefelwasserstoffs aus Wasser und Schwefelkohlenstoff, wenn man nicht gerade annehmen will, dass auch der sorgfältigst gereinigte Schwefelkohlenstoff noch immer fremdartige Schwefelverbindungen enthalte, welche sich ihrerseits mit Wasser unter Bildung von Schwefelwasserstoff umsetzen.

5) Beinahe nach jeder Behandlung von reinem Schwefelkohlenstoff mit Chamäleonlösung wurde einerseits der Schwefelkohlenstoff auf freien Schwefel mit Quecksilber, andererseits die wässrige Flüssigkeit auf Schwefelsäure mit Chlorbarium geprüft. Hierbei zeigte sich, dass in allen Fällen mehr oder weniger Schwefelsäure gebildet worden

war, entsprechend der Menge Kaliumpermanganat, welche reducirt wurde; auch konnte in einzelnen Fällen in dem ursprünglich reinen Schwefelkohlenstoff nach der Behandlung mit Chamäleonlösung freier Schwefel nachgewiesen werden. Das Auftreten des freien Schwefels schien nicht in directem Zusammenhang mit der Concentration der Chamäleonlösung zu stehen, welche benutzt wurde, wie es sich vermuthen liesse, sondern war davon abhängig, ob der Schwefelwasserstoff schon vorerst in dem Schwefelkohlenstoff durch Stehen unter Wasser fertig gebildet war, oder ob derselbe erst bei Gegenwart des Kaliumpermanganats aus dessen Lösungswasser entstanden war. Im ersten Falle konnte freier Schwefel nachgewiesen werden, nicht so im letzteren. Der jetzt zu beschreibende Versuch wird hierüber noch weiteren Aufschluss geben.

Reiner Schwefelkohlenstoff wurde mit einer starken Chamäleonlösung (1 Grm. in 30 Ccm.) durchgeschüttelt und in's Dunkle gestellt. Nach vielstündigem Stehen waren noch reichliche Mengen unzersetztes Permanganat vorhanden. Der gewaschene und filtrirte Schwefelkohlenstoff war völlig frei von gelöstem Schwefel. Der Schwefelkohlenstoff wurde jetzt mit einer sehr verdünnten Chamäleonlösung übergossen und wiederum in's Dunkle gestellt. Nach Waschen und Filtriren ergab die Quecksilberprobe eben eine Spur Schwefel zu erkennen.

Nun wurde der Schwefelkohlenstoff einzig und allein mit Wasser übergossen, jedoch ohne die Flasche ganz zu füllen, und letztere im diffusen Tageslichte hingestellt. Nach mehrtägigem Stehen filtrirt und mit Quecksilber unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln geprüft, gab sich ein verhältnissmässig starker Schwefelgehalt kund, welcher der Färbung nach zu urtheilen etwa 1 Mgrm. pro Liter betragen mochte.[1])

Bei einem weiteren Versuche wurde reiner Schwefelkohlenstoff mit Wasser überschichtet hingestellt, ohne vorher mit Chamäleonlösung in Berührung gewesen zu sein. Nach

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 18, 275.

ca. $1^1/_2$tägigem Stehen im verdunkelten Zimmer waren beide Flüssigkeiten noch völlig klar und farblos, und in dem Schwefelkohlenstoff konnte kein freier Schwefel nachgewiesen werden. Als jetzt die Flasche, welche die zwei Flüssigkeiten enthielt, in's Sonnenlicht gebracht wurde, trübte sich der Schwefelkohlenstoff und war nach Verlauf einiger Stunden deutlich gelb gefärbt, derselbe enthielt nun eine merkbare Menge freien Schwefel in Lösung.

Das Resultat dieser Versuche ist somit, dass Schwefelkohlenstoff, welcher ursprünglich frei von gelöstem Schwefel ist, dadurch schwefelhaltig werden kann, dass etwa vorhandener Schwefelwasserstoff durch Kaliumpermanganatlösung zersetzt wird, oder auch schon dadurch, dass derselbe unter Wasser verhältnissmässig kurze Zeit der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt wird. Letzteres ist eine längst bekannte Thatsache, dieselbe musste jedoch der Vollständigkeit halber hier nochmals bestätigt werden.

6) Es blieb noch übrig zu untersuchen, wie sich reiner Schwefelkohlenstoff gegen festes Kaliumpermanganat verhalte. In ein ungefähr 30 Ccm. fassendes Stöpselfläschchen wurde 1 Grm. krystallisirtes Permanganat gebracht, welches zuvor längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure gestanden hatte, und es wurde dann das Fläschchen mit reinem trocknen Schwefelkohlenstoff ganz voll gegossen. Nach mehrtägigem Verweilen theils im Dunkeln, theils im Lichte wurde der Schwefelkohlenstoff auf gelösten Schwefel und einige der Krystalle auf Schwefelsäure geprüft, keines von beiden konnte nachgewiesen werden, so dass man annehmen kann, dass überhaupt keinerlei Einwirkung von Seiten des festen Permanganats auf den reinen Schwefelkohlenstoff stattgefunden hatte.

B. Versuche mit käuflichem Schwefelkohlenstoff.

a. Qualitative Versuche.

Nachdem die vorhergehenden Versuche den gewünschten Aufschluss über das Verhalten des reinen Schwefelkohlenstoffs gegen Kaliumpermanganat gegeben hatten, wurden

einige käufliche Sorten in dieser Hinsicht untersucht, welche mehr oder weniger unrein waren.

Die Verunreinigungen, denen man im Allgemeinen bei käuflichen Schwefelkohlenstoffsorten begegnet, sind bekanntlich dreierlei Art, nämlich:

1) feste, besonders aus freiem Schwefel bestehend;
2) flüssige, übelriechende, schwefelhaltige Oele von der Natur der Knoblauch- und Senföle;
3) gasförmige, ebenfalls zum Theil übelriechend, besonders nennenswerth ist Schwefelwasserstoff.

Zu diesen Versuchen dienten drei Sorten, bei welchen bald die eine, bald die andere dieser Verunreinigungen gegenüber den übrigen vorherrschte. Die Materialien sollen als No. I, II und III unterschieden werden.

Ihr Verhalten zu wässrigem Kaliumpermanganat war folgendes:

No. I. Das ursprüngliche Material färbt metallisches Quecksilber intensiv braungelb unter Abscheidung reichlicher Mengen von schwarzem pulverigem Schwefelquecksilber. Metallisches Kupfer wird nach einiger Zeit ganz schwarz, und selbst Silber hinterbleibt tief blauschwarz gefärbt, wenn der Schwefelkohlenstoff darüber destillirt wird. Das Material ist frei von Schwefelwasserstoff und enthält nur wenig übelriechende Oele. Die Hauptverunreinigung besteht somit hier aus freiem Schwefel.

100 Ccm. wurden mit 50 Ccm. destillirtem Wasser übergossen, und diesem allmählich Chamäleonlösung zugefügt. Kleinere Mengen von 0,5 Ccm. wurden schon nach einigen Minuten entfärbt. Als hierauf noch 4 Ccm. zugefügt wurden, trat Farbenveränderung nach Verlauf von einer halben Stunde ein. In der filtrirten wässrigen Flüssigkeit konnte deutlich Schwefelsäure nachgewiesen werden. Der Schwefelkohlenstoff wurde gewaschen und mit einer neuen Menge Wasser übergossen, welchem 5 Ccm. Chamäleonlösung zugesetzt wurden; auch diese wurden nach einer halben Stunde reducirt. Ein Gleiches war der Fall mit weiteren 10 Ccm., die nach nochmaligem Trennen und Waschen einer neuen Wassermenge zugefügt worden waren.

Als nun der Schwefelkohlenstoff nach diesen wiederholten Behandlungen mit im Ganzen 20 Ccm. Chamäleonlösung wieder geprüft wurde, konnte weder eine Abnahme des freien Schwefels, noch der übelriechenden Oele bemerkt werden.

No. II. Das ursprüngliche Material färbt metallisches Quecksilber gelb unter Abscheidung von nicht viel pulverigem Schwefelquecksilber. Kupfer wird erst nach einigen Tagen braunroth. Bei der Destillation über Silber bleibt dasselbe ganz ungefärbt. Das Material hinterlässt beim Verdunsten übelriechende Oele, ist aber frei von Schwefelwasserstoff. Die hauptsächlichste Verunreinigung besteht somit hier aus schwefelhaltigen schlecht riechenden Oelen.

150 Ccm. wurden mit 50 Ccm. Chamäleonlösung von der ursprünglichen Stärke durchgeschüttelt. Schon nach Verlauf von einer Stunde konnte eine Aenderung der Farbe erkannt werden. Beim Stehen über Nacht war nahezu völlige Reduction eingetreten. Als der Schwefelkohlenstoff nach der Behandlung mit Permanganatlösung wieder geprüft wurde, zeigte er noch dasselbe Verhalten wie zuvor.

No. III. Dieses Material ist durch einen überaus reichen Gehalt an Schwefelwasserstoff ausgezeichnet, welcher sich schon beim Oeffnen der Flasche in unangenehmer Weise kundgiebt. Bleipapier wird momentan schwarz. Nebenbei enthielt das Material noch viel freien Schwefel und übelriechende Oele, so dass also alle drei Arten von Verunreinigungen in reichlicher Menge hier vertreten sind.

Nach Zufügen von Wasser und dann von Chamäleonlösung trat auf der Stelle Entfärbung ein. Selbst als der Schwefelkohlenstoff wiederholt rasch hintereinander mit Wasser gewaschen worden war, wurden noch grosse Mengen Chamäleon durch denselben reducirt. Durch mehrmaliges Behandeln damit konnte jedoch der Schwefelwasserstoff vollkommen entfernt werden, dagegen war in Bezug auf den Gehalt an freiem Schwefel und an Schwefelölen keine bemerkenswerthe Verminderung eingetreten.

Krystalle von Kaliumpermanganat in den ursprünglichen Schwefelkohlenstoff gebracht, verloren darin ihren metalli-

schen Schimmer und wurden tief schwarz und glanzlos. Nach längerem Verweilen hatten die Krystalle allen Schwefelwasserstoff entfernt, aber auch hier waren die übelriechenden Oele noch immer vorhanden und die Reaction auf freien Schwefel mit metallischem Quecksilber war eher etwas intensiver, als zu Anfang.

Diese Versuche zeigen in Uebereinstimmung mit den zu Anfang mitgetheilten älteren Beobachtungen, dass weder gelöstes, noch festes Kaliumpermanganat im Stande ist, aus unreinem Schwefelkohlenstoff den freien Schwefel oder die übelriechenden Schwefelöle zu entfernen, dagegen war schon vorhandener Schwefelwasserstoff durch beides rasch und vollständig entfernt, wobei das feste Salz Bequemlichkeit halber jedenfalls der wässrigen Lösung vorzuziehen sein würde.

b. Quantitative Versuche.

Da sich bei den bisherigen, mehr qualitativen Versuchen eine Einwirkung des Kaliumpermanganats weder auf den in Lösung befindlichen Schwefel, noch auf die Schwefelöle zu erkennen gab, so wurde noch weiter untersucht, ob vielleicht die Rückstandsmenge, welche beim Verdampfen von unreinem Schwefelkohlenstoff hinterbleibt, dem Gewichte nach irgend welche Aenderung durch die Permanganatbehandlung erfahre.

Zu diesem Zwecke wurden vier Sorten käuflicher Schwefelkohlenstoff, sowie eine Probe reines Material zur gleichen Zeit und unter genau denselben Verhältnissen der Behandlung mit wässriger Permanganatlösung unterworfen. In jedem Falle wurde die Menge des Rückstandes, welche resp. bei 60° und bei 100° hinterblieb, vor und nach der Behandlung gewogen; ausserdem wurden jedesmal 9 Ccm. des betreffenden Materials mit 1 Ccm. reinem metallischen Quecksilber im Stöpselröhrchen durchgeschüttelt, und die Intensität der Reaction notirt. Bei der Bestimmnng des Rückstandes verfuhr man in der Weise, dass 50 Ccm. langsam aus dem Wasserbade abdestillirt wurden, wobei man Sorge trug, dass die Temperatur des Bades nicht höher als 60° stieg, so dass nur

ein Verdunsten ohne Kochen eintrat. Nach beendeter Destillation wurde das Kölbchen noch sechs Stunden offen bei 60° erhalten und dann gewogen; hierauf folgte ein weiteres dreistündiges Erhitzen auf 100° und nochmaliges Wägen.

Genau 75 Ccm. des betreffenden Materials wurden mit 25 Ccm. destillirtem Wasser übergossen, welchem 1 Ccm. der Normalchamäleonlösung zugesetzt worden war, und es wurde die Aenderung der Färbung der so erhaltenen verdünnten Permanganatlösung mit der Zeit beobachtet. Der Wechsel von Violettroth in's Weinrothe erforderte bei den verschiedenen Proben ganz verschiedene Zeiten, die sich von $^1/_2$ Stunde bis auf 2 Stunden beliefen. Alle Proben hatten jedoch nach Ablauf von 3 Stunden die braunrothe Farbe erreicht, welche zeigte, dass die Reduction der vorhandenen Permanganatmenge ziemlich zu Ende geführt war. Es wurde jetzt der Schwefelkohlenstoff von der überstehenden Flüssigkeit im Scheidetrichter getrennt und hierauf zweimal mit destillirtem Wasser gewaschen; alsdann wurde jede Probe mit 50 Ccm. einer auf's Zehnfache der vorher benutzten Concentration verdünnten Chamäleonlösung behandelt resp. durchgeschüttelt. Diese sehr verdünnte und infolge dessen nur schwach gefärbte Lösung gestattete die Beobachtung der Farbenänderung mit grösserer Leichtigkeit und Sicherheit, als zuvor. Der Uebergang der Farbe in's Zwiebelrothe nahm $^1/_2$ bis $1^3/_4$ Stunden in Anspruch. Die längste Zeit war, wie sich erwarten liess, beidemal für den gereinigten Schwefelkohlenstoff erforderlich. Kurz nachdem die Reduction der geringen, in dem Lösungswasser enthaltenen Kaliumpermanganatmenge erfolgt war, wurden bei jeder der fünf Proben noch 10 Ccm. ursprüngliches Normalchamäleon zugesetzt. Nach kräftigem Durcheinanderschütteln und Verweilen über Nacht zeigte sich in allen Fällen die Manganlösung völlig verändert, und zwar überall in derselben Weise unter Abscheidung reichlicher Mengen von braunem flockigem Mangansuperoxydhydrat. Nach Trennen der beiden Flüssigkeiten und Waschen des Schwefelkohlenstoffs wurde letzterer in eine trockne Flasche durch ein Papierfilter filtrirt. Trotzdem darauf gesehen wurde, die

Verluste an Schwefelkohlenstoff während der Dauer der verschiedenen Operationen so gering als möglich zu machen, so ergab sich doch in jedem Falle ein Deficit von $9^1/_2$ bis 11 Ccm., im Mittel gerade 10 Ccm. für 75 Ccm. oder $13^1/_3$ % betragend. Ich erwähne diesen Umstand deshalb hier ausdrücklich, weil eine etwaige Zunahme der Rückstandsmenge durch die Permanganatbehandlung sich möglicherweise einfach durch dessen relative Anreicherung infolge der nicht zu verhütenden Verdunstung erklären liesse. Dass jedoch die, wie sich später zeigen wird, beinahe ausnahmslos beobachtete Rückstandszunahme nicht in dem Verdunstungsverluste allein begründet sein kann, werden die nachher mitzutheilenden Zahlen selbst auf's Beste darthun.

Die fünf Proben, welche der Reihe nach mit I, II, III, IV und V bezeichnet sein mögen, wobei I das gereinigte Material, II bis V die vier verschiedenen Handelssorten sein sollen, zeigten nun folgendes Verhalten vor und nach der Behandlung mit Permanganatlösung.

Das gereinigte Material I liess vor der Behandlung metallisches Quecksilber absolut ungefärbt, dagegen war nach der Behandlung eine allerdings nur geringe Färbung mit Sicherheit erkennbar.

No. II färbte Quecksilber vorher und nachher gelbbraun unter Abscheidung reichlicher Mengen von schwarzem pulverigen Schwefelquecksilber.

Auch bei III und IV zeigte die Quecksilberprobe keinen Unterschied zwischen vorher und nachher. Das Metall wurde intensiv gelb gefärbt ebenfalls unter Abscheidung von schwarzem Pulver, der Menge nach weniger bei IV als bei III, und letzteres wiederum weniger als bei II.

No. V gab mit Quecksilber etwa dieselbe Reaction als No. IV; dieselbe verlief nach der Behandlung eher etwas intensiver als zuvor. In den beiden Proben II und III wurde auch Kupfer nach einigen Stunden rothbraun und nach längerem Verweilen schwarzbraun gefärbt. Die bereits besprochene reducirende Wirkung auf die zwei verdünnteren Chamäleonlösungen erfolgten der Zeit nach in folgender Reihen-

folge: II, IV, III, V, I, bei II trat dieselbe am raschesten, bei I am langsamsten ein. Beidemal war diese Ordnung genau dieselbe.

Was nun die Gewichtsmengen des bei der Abdampfprobe hinterbleibenden Rückstandes betrifft, so finden sich dieselben, pro Liter berechnet, in der nachstehend mitgetheilten kleinen Tabelle zusammengestellt, und zwar sowohl vor als nach der Behandlung mit Chamäleonlösung.

Nummer des Materials.	Rückstandsmenge pro Liter in Milligrammen					
	hinterblieben bei 60° nach 6stündigem Erhitzen			hinterblieben bei 100° nach weiterem 3stünd. Erhitzen		
	vorher	nachher	Differenz	vorher	nachher	Differenz
I.	0	0	0	0	0	0
II.	206	272	+66	186	224	+38
III.	38	82	+44	16	74	+58
IV.	12	6	— 6	2	4	+ 2
V.	32	36	+ 4	4	6	+ 2

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass nur in einem einzigen Falle, und zwar bei No. IV, beim Erhitzen auf 60°, die Rückstandsmenge nach der Behandlung weniger war, als zuvor, in allen anderen Fällen trat eine ganz merkbare Vermehrung derselben ein. Diese Gewichtszunahme betrug nach dem Erhitzen auf 100° bei No. II 20,4 %, bei No. III nicht weniger als 362,5 %, bei No. IV 100 % und bei No. V endlich 50 %; dass sich diese beträchtlichen Zuwüchse nicht durch die Verdunstungsverluste erklären lassen, bedarf kaum der Erwähnung.

Vor jeder Wägung wurde durch das noch warme Kölbchen, in dem die Abdampfprobe vorgenommen worden war, für kurze Zeit ein trockner Luftstrom geblasen. Der von den verschiedenen Materialien hinterlassene Rückstand zeigte folgende Beschaffenheit:

No. I. Zartes, äusserst schwach gelblich gefärbtes Häutchen (unwägbar) ohne irgend welchen charakteristischen Geruch;

No. II. gelber krystallinischer Schwefel, mit üblem Geruch behaftet;
„ III. braungelbe Flocken, theilweise krystallinische Structur zeigend, unangenehm riechend;
„ IV. braungelbe Nadeln, sehr übelriechend;
„ V. braune Tröpfchen von widerlichem Geruch.

In keinem Falle konnte irgend ein Unterschied in der Natur des Rückstandes vor und nach der Behandlung wahrgenommen werden, namentlich der widrige Geruch trat nachher noch in eben demselben Grade auf, als zu Anfang.

Es zeigen somit diese Versuche, wie ich glaube, in überzeugender Weise, dass trotzdem die verschiedensten Materialien in das Bereich der Untersuchung gezogen worden sind, sich dennoch in keinem Falle eine Verminderung der hauptsächlichsten Verunreinigungen des Schwefelkohlenstoffs, bestehend in schwefelhaltigen Oelen und freiem Schwefel, durch Behandlung mit Kaliumpermanganatlösung constatiren liess; ja im Gegentheil, die verunreinigenden fremden Stoffe haben dabei noch eine mehr oder weniger bedeutende Zunahme erfahren.

In sämmtlichen wässrigen Lösungen, welche zur Behandlung der fünf Schwefelkohlenstoffproben gedient hatten, konnte Schwefelsäure nachgewiesen werden, und zwar je nach dem ursprünglichen Gehalte an übermangansaurem Kali in grösserer oder geringerer Menge. Dies war in derselben Weise beim reinen Material No. I, wie bei den unreinen Sorten II—V der Fall, und es ist deshalb anzunehmen, dass der grösste Theil des in der Schwefelsäure enthaltenen Schwefels indirect aus dem Schwefelkohlenstoff selbst und weniger oder gar nicht von den schwefelhaltigen fremden Bestandtheilen herstamme. Es wurde durch Papierstreifchen, die mit essigsaurem Blei betupft waren, nachgewiesen, dass alle fünf Materialien von Hause aus völlig frei von Schwefelwasserstoff sind, der einzigen der Verunreinigungen, von welchen in der That nachgewiesen wurde, dass sie durch das Permanganat zerstört wird.

An dieser Stelle soll noch erwähnt werden, dass, als ein sehr langsamer Strom Schwefelwasserstoffgas durch eine verdünnte Chamäleonlösung geleitet wurde, diese letztere nach und nach dieselben Farbenänderungen durchlief, welche in Berührung mit Schwefelkohlenstoff beobachtet wurden. So lange noch die geringste Rothfärbung bemerkbar war, konnte man keinen Schwefelwasserstoffgeruch wahrnehmen. Als nach völliger Entfärbung mit dem Einleiten des Gases fortgefahren wurde, trübte sich die Flüssigkeit schwach milchig, dieselbe wurde jetzt mit reinem Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und dieser hierauf mit Quecksilber geprüft. Es wurde eine starke Schwefelreaction erhalten. Die wässrige Lösung enthielt nachweisbare Mengen Schwefelsäure. Wurde die Permanganatlösung vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs mit etwas Salzsäure angesäuert, so erfolgte die Reduction noch etwas leichter und rascher, aber es trat jetzt eine kaum erkennbare Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel ein; auch hier konnte selbstverständlich Schwefelsäure nachgewiesen werden.

§. II. Verhalten des unreinen Schwefelkohlenstoffs zu einigen anderen Metallverbindungen.

Nach Beendigung der soeben mitgetheilten Versuche mit Kaliumpermanganat, welche zeigten, dass durch diese Substanz eine durchgreifende Reinigung des käuflichen Schwefelkohlenstoffs nicht erzielt werden könne, wurden in derselben Absicht noch andere Körper versucht, von denen es im Voraus wahrscheinlich erschien, dass sie auch auf die Senföle einwirken würden. Unter denselben befinden sich denn auch in der That einige, welche schon von Anderen als Reinigungsmittel vorgeschlagen worden sind, während die übrigen, soviel ich weiss, hierzu bislang noch nicht in Vorschlag gebracht wurden.

Bei den nun zu besprechenden Versuchen wurde ein käuflicher Schwefelkohlenstoff gebraucht, welcher insofern

als „typisch" bezeichnet werden kann, als er reichlich durch Schwefelwasserstoff, durch schwefelhaltige Oele und durch freien Schwefel verunreinigt war.

Auf freien Schwefelwasserstoff wurde, wie früher, dadurch geprüft, dass ein mit einer schwach sauren Lösung von Bleiacetat befeuchteter Papierstreifen in dem oberen Raume der betreffenden Flasche eingehängt wurde. Die Prüfung auf fremde übelriechende Oele geschah so, dass ein Papierstreifen in die Schwefelkohlenstoffprobe eingetaucht wurde, welcher dann einige Augenblicke, nachdem der Schwefelkohlenstoff verflüchtigt war, berochen wurde. Man hat dafür zu sorgen, dass man während des Verdunstens keinen Schwefelkohlenstoffdampf einathmet, sondern dass der Papierstreifen erst geprüft wird, wenige Secunden nachdem man mit dem Auge das Verschwinden der Flüssigkeit auf dem Papiere (am besten Filtrirpapier) beobachtet hat; alsdann hat die Geruchsprobe einen bedeutenden Grad von Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit. Eben so wenig jedoch, als man die Geruchsprobe zu frühzeitig vornehmen darf, weil die noch vorhandenen Schwefelkohlenstoffdünste das Riechvermögen beeinträchtigen, darf man auch andererseits nicht zu lange Zeit nach beendeter Verdunstung verstreichen lassen, da in manchen Fällen auch der Geruch der schwefelhaltigen Oele, denen man nachspürt, wiederum verschwindet. Ein klein wenig Uebung lehrt bald den richtigen Zeitmoment treffen. Nach meiner Erfahrung kann die Geruchsprobe nur dann zu einem verlässlichen Urtheile führen, wenn dieselbe unter Beobachtung ähnlicher Vorsichtsmaassregeln vorgenommen wird, wie ich sie eben erwähnte; wollte man sein Urtheil darauf gründen, dass man einfach an der geöffneten Flaschenmündung riecht, wie es gewöhnlich geschieht, so könnte man unter Umständen groben Irrthümern unterworfen sein.

Damit ich bei der Beurtheilung der Proben möglichst von Selbsttäuschung verschont blieb, wurden die Papierstreifen stets von einem Assistenten in die mir unbekannte Probe getaucht und hierauf zu meiner Prüfung in ein an-

deres Zimmer gebracht. Eine jede Probe wurde mehrere Male in solcher Weise untersucht.

Zunächst wurden Körper in fester Form und gröblich gepulvertem Zustande zu den Versuchen verwendet, die Resultate waren folgende:

1) Kaliumbichromat (ebenso wie Kaliumpermanganat) entfernt den Schwefelwasserstoff nach kurzer Zeit ganz vollständig; der widrige Geruch der Schwefelöle zeigt sich noch immer, und der freie Schwefel hat ganz entschieden zugenommen.

2) Bleichromat in dichtem geschmolzenem Zustande entfernt den Schwefelwasserstoff sehr langsam, aber dennoch nach längerer Zeit ganz vollständig. Die übelriechenden Oele sind auch nach langem Stehen nicht vermindert, und der freie Schwefel hat sich vermehrt.

3) Calciumoxyd in der Form von gebranntem Kalk färbt sich sogleich intensiv gelb und der Schwefelwasserstoffgehalt nimmt mit der Zeit etwas ab, wird aber selbst nach längerem Stehen nicht gänzlich entfernt. Die übelriechenden Oele sind theilweise zersetzt, und auch in dem Gehalte an freiem Schwefel scheint eine Verminderung eingetreten zu sein.

Mit Bezug auf die Ursache der Gelbfärbung des Calciumoxydes durch Schwefelkohlenstoff sind einige Versuche mit verschiedenen Sorten angestellt worden, jedoch soll auf diese hier nicht weiter eingegangen werden.

4) Chlorkalk entfernt den Schwefelwasserstoff auf der Stelle, ebenso wirkt er auf die Senföle, und, wie es scheint, selbst auf den freien Schwefel ein, wenigstens wurde nachher mit metallischem Quecksilber kein Schwefelquecksilber, sondern Quecksilberchlorür erhalten. Der Geruch nach unterchloriger Säure haftet dem Schwefelkohlenstoff selbst nach oftmaligem Waschen mit Wasser immer noch hartnäckig an, wobei die letzten Waschwasser keinen Unterchlorigsäuregeruch mehr zeigen. Es wurden mehrere Versuche gemacht, die unterchlorige Säure aus dem mit Chlorkalk behandelten Materiale zu entfernen, doch haben dieselben bis jetzt noch

zu keinen zufriedenstellenden Resultaten geführt, dieselben sollen aber weiter fortgesetzt werden, sobald Zeit und Gelegenheit es gestatten.

Es wurden nun noch einige Quecksilberverbindungen versucht. Ich hatte in meiner früheren Mittheilung[1]) über Schwefelkohlenstoff gezeigt, dass metallisches Quecksilber nur den freien Schwefel zu entfernen vermag, dagegen gar nicht auf die übelriechenden fremden Oele einwirkt; indem ich dies hier nochmals bestätige, kann ich jetzt noch hinzufügen, dass auch der Schwefelwasserstoff keinerlei Verminderung durch dasselbe erfährt.

5) Quecksilberchlorid, welches von Cloëz vorgeschlagen wurde, wirkt sehr rasch auf den Schwefelwasserstoff ein, unter Bildung von Chlorwasserstoff, ebenso werden die übelriechenden Oele zum grossen Theile, jedoch nicht vollständig, entfernt; so zeigte sich ein Schwefelkohlenstoff noch immer übelriechend, nachdem er über ein Vierteljahr mit Quecksilberchlorid (20 Grm. pro 400 Ccm.) in Berührung gewesen war. Aehnliches wurde auch mit anderen Schwefelkohlenstoffsorten beobachtet. Der freie Schwefel wird nicht bemerkenswerth vermindert.

6) Quecksilbersulfat (Hg_2SO_4) in der Form, in welcher dasselbe zu den Marié-Davy'schen Elementen verwendet wird, wirkt etwas langsamer auf den Schwefelwasserstoff ein, als das Chlorid, entfernt denselben aber dennoch allmählich vollkommen. Auch die Senföle werden bei längerem Stehen entfernt, und nur der freie Schwefel scheint nicht merkbar abgenommen zu haben.

7) Quecksilbersulfat und metallisches Quecksilber gleichzeitig angewendet entfernen mit der Zeit alle Verunreinigungen vollständig, und man erhält ein Produkt von rein ätherischem Geruche und ohne wesentlichen Verdampfungsrückstand.

Im Anschlusse an die genannten Körper in fester Form wurden auch einige Versuche zur Entfernung des Schwefel-

[1]) S. dies. Journ. [2] 18, 273.

wasserstoffs mit Salzlösungen angestellt. Versucht wurden wässrige Lösungen von Kupfersulfat, Bleinitrat, Kaliumbichromat und Quecksilberchlorid. Der Schwefelwasserstoff konnte, wie sich erwarten liess, durch sämmtliche vier Lösungen entfernt werden, jedoch sind der leichteren Trennung von dem Schwefelkohlenstoff halber die Salze in fester Form den Lösungen unstreitig vorzuziehen.

§ III. Vorschlag zur gründlichen Reinigung des käuflichen Schwefelkohlenstoffs.

Wenn es sich darum handelt, für Laboratoriumszwecke kleinere Schwefelkohlenstoffmengen von einigen Litern zu reinigen, so gebe ich bis auf Weiteres der jetzt zu beschreibenden Methode den Vorzug vor anderen, obgleich dieselbe mehrere Einzeloperationen erfordert und deshalb etwas umständlich genannt werden muss. Insofern nicht ganz ausnahmsweise Verunreinigungen zugegen sind, welche mir bislang noch nicht begegneten, wird der vorgeschlagene Weg stets zum Ziele führen.

Das käufliche Material wird zuvörderst von etwa vorhandenem Wasser abgetrennt und durch ein trocknes Papierfilter von mechanischen Unreinigkeiten befreit, wobei dasselbe unmittelbar in eine geräumige Kochflasche filtrirt wird, in der sich einige Stücke gebrannter Kalk befinden. Hierauf wird aus 60°—70° warmem Wasserbade abdestillirt unter Hinterlassung einer kleinen Rückstandsmenge, es hinterbleibt beinahe aller freie Schwefel, sowie ein Theil der übelriechenden Oele. Das Destillat enthält jetzt in den meisten Fällen Schwefelwasserstoff, welcher von der zersetzenden Einwirkung des Kalks auf einige der fremden Schwefelverbindungen herrührt und ausserdem noch übelriechende Oele und etwas freien Schwefel; dasselbe wird mit gröblich gepulvertem Kaliumpermanganat (ca. 5 Grm. pro Liter) ausgeschüttelt und damit einige Zeit stehen gelassen, bis der Schwefelwasserstoff entfernt ist. Das von dem Pulver abgegossene Material enthält jetzt noch einige der fremden schwefelhaltigen Oele und etwas mehr freien

Schwefel, als vor der Behandlung mit Permanganat. Dasselbe wird in einer starken Stöpselflasche mit einigen Cubikcentimetern reinem Quecksilber kräftig durchgeschüttelt, bis aller freie Schwefel gebunden ist; erst dann werden zu dem Metalle noch ca. 25 Grm. Quecksilbersulfat pro Liter Flüssigkeit zugefügt und damit umgeschüttelt. Der Grund hierfür ist der, dass das Quecksilbersalz leichter und vollständiger auf die schwefelhaltigen Oele einwirken kann, wenn zuvor der freie Schwefel entfernt worden ist. Noch besser ist es, wenn man den Schwefelkohlenstoff von dem metallischen Quecksilber abgiesst, ehe derselbe mit dem Sulfat behandelt wird. Durch die Geruchsprobe überzeugt man sich davon, dass sämmtliche senfölhaltigen Körper weggenommen sind. Alsdann wird von dem Salze direct in eine Kochflasche mit einigen Stückchen porösem Chlorcalcium gegossen und der nun reine und völlig trockne Schwefelkohlenstoff unmittelbar in die zur Aufbewahrung bestimmte, sorgfältig getrocknete und mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel verschliessbare Flasche destillirt. Hierbei sollte das helle Tageslicht möglichst ausgeschlossen bleiben. Als Aufbewahrungsgefässe dienen mir Glasflaschen von ca. $2^1/_2$ Liter Inhalt, welche in Blechfutteralen, die innen geschwärzt sind, stecken. Diese sind so eingerichtet, dass beim Gebrauch der Flasche nur ein kleiner Blechdeckel abgenommen zu werden braucht, so dass während dieser Zeit nur wenig Licht zutreten kann. Derartige Blechhülsen haben sich sehr gut bewährt, indem Schwefelkohlenstoff in dieser Weise geschützt selbst in halbvoller Flasche seine ursprüngliche Reinheit viele Monate absolut bewahrte. Noch muss ich darauf aufmerksam machen, dass die einzelnen Operationen des angegebenen Weges zur Reinigung in der Weise aufeinanderfolgen sollten, wie es angeführt wurde, da nur in diesem Falle jede Behandlungsweise nebenbei auch diejenigen Verunreinigungen mit entfernt, welche durch die vorhergehende Operation von Neuem gebildet wurden, nämlich Schwefelwasserstoff bei der Destillation über Kalk, und freien Schwefel bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat entstanden.

Bei der von Friedburg empfohlenen Reinigungsmethode[1]) durch Schütteln mit rother rauchender Salpetersäure steht zu befürchten, dass hierbei die Reductionsprodukte bei der anerkannt bedeutenden Absorptionsfähigkeit des Schwefelkohlenstoffs für Dämpfe nur schwierig vollständig wieder entfernt werden können.[2]) Diese Befürchtung ist es auch namentlich, welche mich bisher davon abhielt, die Salpetersäure zur Reinigung zu benutzen, da für die Zwecke, zu welchen ich das gereinigte Material nöthig hatte, nichts so ungeeignet gewesen wäre, als gerade die Gegenwart selbst von Spuren von Säure.

§ IV. Verhalten des schwefelwasserstoffhaltigen Schwefelkohlenstoffs gegen einige Metalle.

Da ich seiner Zeit zur approximativen Bestimmung des im Schwefelkohlenstoff enthaltenen freien Schwefels den Grad der Färbung in Vorschlag brachte, welchen die Metalle Quecksilber, Kupfer und Silber innerhalb einer gewissen Zeit in demselben erleiden, und da ich damals nur auf die gleichzeitig vorhandenen Oele als möglicherweise störende Ursache Rücksicht nahm[3]), dagegen nicht auf das etwaige Vorhandensein von Schwefelwasserstoff, so glaubte ich das Versäumte jetzt nachholen zu müssen.

Zunächst sei daran erinnert, dass eine wässrige Lösung von Schwefelwasserstoff bei Abschluss der Luft auf Silber gar nicht, auf dichtes Kupfer kaum merkbar und auf Quecksilber nur wenig einwirkt,. dass dagegen bei Gegenwart der Luft alle drei Metalle rasch Schwefel unter Bildung der betreffenden Schwefelmetalle aufnehmen[4]), wobei sich ihre Oberfläche entsprechend färbt. Ich habe diese Versuche wiederholt und kann das Gesagte bestätigen.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 1616; 1876, S. 127.

[2]) Aehnlich wie es für die unterchlorige Säure beim Chlorkalk beobachtet wurde.

[3]) Dies. Journ. [2] 18, 272.

[4]) Gmelin's Handb. d. anorgan. Chemie. Neueste Aufl. Bd. I, Abth. 2, S. 221.

Reiner Schwefelkohlenstoff, in welchen bei Eistemperatur trocknes Schwefelwasserstoffgas langsam eingeleitet worden war, verhielt sich dem Schwefelwasserstoffwasser ähnlich. Bei Ausschluss der Luft wurde Silber gar nicht, Quecksilber kaum merkbar, jedoch Kupfer nach längerem Verweilen deutlich gefärbt. Bei Gegenwart von Luft trat die Färbung stärker hervor, dieselbe war jetzt auch beim Silber bemerklich, Quecksilber zeigte nach einigen Minuten gelbliche Färbung, und Kupfer war nach $1^1/_2$ Stunden braunschwarz angelaufen. Damit also die Metallfärbungen nicht durch die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs beeinflusst werden können, ist es zweckmässig, das Probefläschchen ganz mit dem zu prüfenden Schwefelkohlenstoff anzufüllen und dann das betreffende Metall hinzuzufügen. Oder man schüttelt den Schwefelkohlenstoff erst mit einem Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff, welches auf den freien Schwefel nicht einwirkt.

§ V. Unterschied der sauren und der alkalischen Bleilösung in Berührung mit Schwefelkohlenstoffdampf.

Bei der Prüfung des Schwefelkohlenstoffs auf die Gegenwart von Schwefelwasserstoff durch ein in die Flasche gehängtes, mit Bleiacetat befeuchtetes Papierstreifchen wurde gelegentlich anstatt der bisher angewendeten schwach sauren Lösung eine solche benützt, welche durch Natronhydrat alkalisch gemacht worden war. Hierbei zeigte sich ein auffallender Unterschied; während durch ein und dieselbe Schwefelkohlenstoffprobe die schwach saure Bleilösung selbst nach stundenlangem Verweilen in der Flasche völlig ungefärbt blieb, trat bei dem alkalischen Streifen sogleich Braun- und bald darauf Schwarzfärbung ein. Ein solcher Unterschied im Verhalten der sauren und alkalischen Lösung konnte nicht wohl einzig und allein in der verschiedenen Empfindlichkeit gegen freies Schwefelwasserstoffgas begründet sein, hier mussten offenbar noch andere Umstände mitwirken. Um jedoch in letztgenannter Hinsicht bestimmten Aufschluss

zu erhalten, wurden folgende Zwischenversuche angestellt. Auf einem Stück Filtrirpapier wurden neben einander zwei Stellen, die eine mit saurer, die andere mit alkalischer Bleilösung betupft, und hierauf das Papier über die Mündung einer, schwaches Schwefelwasserstoffwasser enthaltenden Flasche gehalten. Beide Stellen färbten sich gleich rasch und gleich stark, ja wenn man überhaupt einen Unterschied wahrnehmen konnte, so war es eher zu Gunsten der sauren Lösung, als umgekehrt. Dieser Versuch wurde mehrmals mit immer demselben Erfolge wiederholt. In einem anderen Falle wurden zwei Flaschen, jede halb mit demselben, sehr schwachen Schwefelwasserstoffwasser gefüllt, und in die eine ein Papierstreifen mit saurem, in die andere ein solcher mit alkalischem Bleiacetat gehängt, bei beiden konnte nach 18 Secunden die beginnende Färbung erkannt werden, welche nach einigen Minuten ihr Maximum erreichte. Jetzt wurden beide Streifen entfernt und durch neue ersetzt, jedoch so, dass in der Flasche, in welcher soeben der saure Streifen war, nun der alkalische eingehängt wurde, und umgekehrt. Keiner der Streifen wurde selbst nach langem Verweilen irgend merkbar gefärbt. Diese Versuche zeigen deutlich, dass sich die saure und die alkalische Lösung gleich empfindlich gegen freien Schwefelwasserstoff verhalten, sowie dass das saure Bleiacetat keinen Schwefelwasserstoff unabsorbirt zurücklässt, der etwa noch durch eine alkalische Bleilösung zu entdecken wäre. Nachdem diese Frage entschieden war, wurden gleichzeitig Versuche mit fünf verschiedenen Schwefelkohlenstoffsorten im erwähnten Sinne angestellt. Die eine Sorte war rein, die vier anderen dagegen käufliche Materialien. Streifen mit schwach saurer Bleilösung blieben bei allen Proben, selbst nach längerem Verweilen, gänzlich ohne Färbung, hingegen zeigte die alkalische Lösung bei einer Probe schon nach $^1/_4$ Minute schwache Färbung, während dies bei den vier übrigen, das gereinigte Material mit inbegriffen, erst nach Verlauf von ca. 2 Minuten der Fall war; die Intensität der Färbung der Streifen nahm hierauf bei allen rasch zu. Nach Entfernung der Papierstreifen wurden alle Schwefelkohlenstoffproben mit einer Lösung von

Kaliumpermanganat überschichtet und nun von Neuem alkalische Streifen in die Flaschen eingehängt. Jetzt konnte mit Sicherheit angenommen werden, dass kein freies Schwefelwasserstoffgas aus dem Schwefelkohlenstoff zu der Bleilösung gelangen konnte, trotzdem trat die Färbung noch genau in derselben Weise ein wie zuvor, und zwar wiederum bei der einen Probe rascher und intensiver, als bei den vier übrigen. Dass einerseits die Bildung von Schwefelblei auch bei dem reinen Materiale auftritt, zeigt, dass das Alkali der Lösung zersetzend auf den Schwefelkohlenstoffdampf einwirkte; dass andererseits jedoch ein so auffallender Unterschied zwischen einem der käuflichen Materialien und den drei übrigen existiren kann, der sich auch bei Gegenwart von Kaliumpermanganat noch zeigt, beweist das Vorhandensein einer leichter zersetzlichen flüchtigen Schwefelverbindung in dem ersteren, welche in den anderen nicht zugegen ist. Interessant ist nebenbei, dass selbst auf diese zersetzbare Substanz das Permanganat ohne Einfluss zu sein scheint. Mit dem Schwefelkohlenstoff, welcher das erwähnte ausnahmsweise Verhalten zeigte, wurden noch einige weitere Versuche angestellt, welche noch kurz angeführt werden sollen. Es wurden Papierstreifen mit destillirtem Wasser, mit saurem Bleiacetat und saurem Bleinitrat befeuchtet, längere Zeit in die Flasche eingehängt und nach dem Herausnehmen mit Natronhydrat betupft, es erfolgte keine Färbung; dieselbe zeigte sich aber sofort, als jetzt die alkalisch gemachten Bleipapiere wieder in die Flasche gehängt wurden, und zwar verhielt sich die Nitratlösung genau so wie diejenige des Acetats. Wurde ein mit schwacher Natronlauge befeuchtetes Streifchen in die Flasche gebracht, so färbte sich dasselbe schwach gelblichbraun, nach dem Herausnehmen mit Bleilösung betupft, trat auf der Stelle die Bildung von Schwefelblei ein. Als anstatt Natronhydrat eine alkalisch reagirende Lösung von Natriumcarbonat zum Befeuchten des Streifens benutzt und dieser eingehängt wurde, trat beim nachherigen Betupfen mit Bleilösung nur die Bildung von weissem Bleicarbonat ein. Das Natriumcarbonat hatte somit nicht zersetzend auf die schwefelhaltigen, in Dampfform vor-

handenen Körper eingewirkt, wie es beim Hydrat der Fall gewesen war.

Papierstreifen, welche mit alkalischer Bleiacetat- und -nitrat-Lösung angefeuchtet wurden, gaben auch bei reinem Schwefelkohlenstoff Färbung, bedurften jedoch der acht- bis zehnfachen Zeit dazu im Vergleiche mit der vorher benutzten käuflichen Sorte; beide Bleisalze verhielten sich übrigens auch hier ganz gleich. Ein mit Natronhydrat befeuchteter Streifen, der einige Zeit dem Dampfe von reinem Schwefelkohlenstoff ausgesetzt war, wurde beim Betupfen mit Bleilösung ebenfalls momentan gelbbraun. Eine kleine Menge reiner Schwefelkohlenstoff wurde mit Wasser übergossen, diesem etwas alkalisches Bleiacetat zugesetzt und dann umgeschüttelt; erst ganz allmählich trat die Bildung von Schwefelblei ein. Als derselbe Versuch mit dem bisher benutzten käuflichen Material angestellt wurde, wurden sogleich reichliche Mengen Schwefelblei abgeschieden. Auch nach dem Ausschütteln mit Bleilösung wurde in beiden Fällen ein alkalischer Bleipapierstreifen noch immer gefärbt. Alle diese Versuche zeigen übereinstimmend, dass alkalische Bleilösungen nicht allein zersetzend auf gewisse fremde Schwefelverbindungen, sondern auch mit der Zeit auf den Schwefelkohlenstoff selbst wirken, dieselben dürfen somit nicht zur Prüfung auf das Vorhandensein von freiem Schwefelwasserstoff im Schwefelkohlenstoff benutzt werden, hierzu muss man sich schwach saurer Bleisalze bedienen.

§ VI. Zusammenstellung der gewonnenen Resultate.

Ehe ich zum Schlusse in gedrängter Kürze die Resultate zusammenstelle, zu denen die vorstehenden Untersuchungen geführt haben, darf ich es nicht unterlassen hervorzuheben, dass ich glaubte, besonders die Versuche, welche sich auf das Verhalten des reinen und käuflichen Schwefelkohlenstoffs gegen Kaliumpermanganat beziehen, mit einiger Ausführlichkeit behandeln zu müssen; einmal deshalb, weil dieselben als Ausgangspunkt für die nachfolgenden Ver-

suche dienten, und dann, weil ihr Ergebniss im Widerspruche mit anderen Beobachtungen steht. Zudem hat es beinahe den Anschein, als ob manche Chemiker, die es sich zur Aufgabe stellten, Reinigungsmethoden für Schwefelkohlenstoff ausfindig zu machen, nicht genügend darüber im Klaren seien, welcher Natur denn eigentlich die verunreinigenden Körper sind, auf die sie mit den vorgeschlagenen Mitteln einwirken wollen. Auch bei Beurtheilung des Erfolges eines neuen Reinigungsprocesses sind, wie wir gesehen haben, einige Vorsichtsmaassregeln zu beachten, ohne deren Berücksichtigung man sehr leicht Täuschungen unterliegen kann.

Als hauptsächlichste Resultate, welche diese Untersuchungen ergeben haben, sind folgende aufzuführen:

1) Weder festes Kaliumpermanganat, noch dessen neutrale oder angesäuerte wässrige Lösungen wirken direct auf reinen Schwefelkohlenstoff ein, ebenso wenig auf die in käuflichem Material vorhandenen übelriechenden, senfölartigen Körper oder den freien Schwefel. Nur der etwa vorhandene Schwefelwasserstoff wird hierbei zerstört, wobei häufig freier Schwefel dafür in Lösung geht.

2) Die durch reinen Schwefelkohlenstoff bewirkte langsame Reduction der Permanganatlösung erfolgt secundär durch den Schwefelwasserstoff, welcher namentlich bei Einwirkung des Lichtes durch Umsetzung mit dem Lösungswasser gebildet wird.

3) Bei unreinem Schwefelkohlenstoff nimmt durch wiederholte und länger dauernde Behandlung mit Kaliumpermanganat die Menge des beim Verdampfen hinterbleibenden Rückstandes in den meisten Fällen zu.

4) Unter einer Reihe von Substanzen, welche als Reinigungsmittel versucht wurden, ergab pulverförmiges Quecksilbersulfat in Bezug auf die Entfernung der senfölartigen Körper die besten Resultate.

5) Zur gründlichen Reinigung führt, nach vorausgehender Trennung des Schwefelkohlenstoffs von Wasser und Schmutz, folgender Weg zum Ziele: Destillation über gebranntem Kalk, Ausschütteln mit gepulvertem Kaliumper-

manganat, dann mit metallischem Quecksilber und zuletzt mit Quecksilbersulfat; schliesslich Rectification über Chlorcalcium direct in die Aufbewahrungsflasche, welche vor Licht zu schützen ist.

6) Die Metalle Silber, Quecksilber und Kupfer wirken auf schwefelwasserstoffhaltigen, sonst aber reinen Schwefelkohlenstoff bei Luftzutritt nach verhältnissmässig kurzer Zeit ein, unter Bildung der betreffenden Schwefelmetalle. Bei Luftausschluss hingegen wird Silber gar nicht, Quecksilber kaum merkbar, jedoch Kupfer immer noch deutlich gefärbt.

7) Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff sollte die Prüfung des Schwefelkohlenstoffs auf freien Schwefel, wenn dieser nur in geringer Menge zugegen ist, stets in ganz gefüllter Probeflasche, d. h. bei Luftabschluss vorgenommen werden.

8) Alkalische Bleilösungen zersetzen den Schwefelkohlenstoffdampf nach kürzerer oder längerer Zeit, ebenso manche der senfölartigen Körper, unter Bildung von Schwefelblei, und können deshalb im vorliegenden Falle nicht zur Reaction auf freien Schwefelwasserstoff dienen.

Der experimentelle Theil dieser Untersuchungen war in seinem wesentlichen Theile schon vor mehr als einem Jahre beendet, und auch die Abhandlung schon vor längerer Zeit entworfen, allein erst jetzt konnte ich zu deren Publication die letzte Hand anlegen.

Woolwich, Mitte August 1882.

Begründung meiner Urtheile über Ad. Baeyer's wissenschaftliche Qualification;

von

H. Kolbe.

Nachdem ich unlängst in diesem Journal (Bd. 25, S. 367 und 368), wie wiederholt früher, ausgesprochen hatte, dass Baeyer ein vortrefflicher Experimentator, im Uebrigen aber blos Empiriker ist, dass ihm zur wissenschaftlichen Bearbeitung chemischer Fragen Sinn und Begabung fehlen, und dass die von ihm versuchten Interpretationen der Ergebnisse seiner Experimente Unkenntniss und speciell Mangel an Vertrautheit mit den Principien einer wahren Naturforschung bekunden, ist mir mündlich wie brieflich freundschaftlichst insinuirt worden, mein Urtheil sei zu scharf, sei ungerecht, und ich möge nur Baeyer's in den Annalen der Chemie Bd. 183, S. 1 ff. (1876) und Bd. 202, S. 36 ff. (1880) veröffentlichte Abhandlungen: „Ueber die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen“ studiren, ich würde ihn dann günstiger beurtheilen.

Ich bekenne, dass ich diese beiden Abhandlungen bis vor Kurzem blos durchblättert habe, um mir von dem sachlichen Inhalte derselben oberflächlich Kenntniss zu verschaffen, und dass ich jedesmal, wenn ich einen neuen Anlauf dazu nahm, die Blätter mit einem gelinden Schauder wieder aus der Hand legte, nicht blos wegen der darin gebrauchten geschmacklosen, dem Gedächtniss nicht einzuprägenden Nomenclatur [1]), sondern auch wegen des schauderhaften Stils und der schülerhaften formalen Behandlung, sodann wegen Baeyer's mangelnden Verständnisses für die eigenen Versuche.

Erst in neuester Zeit, als ich mich durch Bearbeitung des Capitels: „Phtaleïne und Phtalide“ für mein kurzes

[1]) Beispiele: *Phtaleïn*, *Phtalid*, *Phtalin*, *Phtalideïn*, *Phtalidin*, *Phtalol* etc.

Lehrbuch der organischen Chemie gezwungen sah, von Baeyer's zwei Abhandlungen gründlichere Einsicht zu nehmen, habe ich es über mich vermocht, dieselben wirklich zu studiren.

Mein Urtheil über Baeyer's wissenschaftliche Qualität, wenn er die Grenze mechanischen Experimentirens überschreitet, und über seine Unwissenheit in den Principien exacter Naturforschung ist durch diese eingehendere Lectüre nicht gemildert, vielmehr beträchtlich verschärft worden. Jene Abhandlungen geben den schlagendsten Beweis davon, dass Baeyer, jedenfalls in Folge der Unklarheit seiner chemischen Vorstellungen, nicht klar, nicht logisch denkt, und dass er ausser Stande ist, seinen verschwommenen Anschauungen mit verständlichen Worten Ausdruck zu geben.

Das sind schwere Vorwürfe, Baeyer's Freunde werden vielleicht sagen: „Insulten", doppelt schwer, weil sie einen Universitätsprofessor treffen, welchem man doch höhere Bildung zutrauen muss. — Dafür die Beweise zu liefern, wird mir nicht schwer; ich lasse Baeyer selbst reden, und bitte den Leser um nichts weiter, als dass er Baeyer's Darlegungen, welche ich hier wiedergebe, mit kritischem Blicke lese, dass er bei jedem Satze sich frage oder zu errathen sich bemühe, was Baeyer damit habe sagen wollen.

Ich wähle den Abschnitt seiner Abhandlung „über die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen", welcher in den Annalen der Chemie Bd. 183, S. 9 u. f. steht, und die Ueberschrift: „Constitution des Fluoresceïns" trägt.

Der nachfolgenden wörtlichen Wiedergabe eines Theils desselben (mit fetter Schrift) schicke ich die Bemerkung voraus, dass, was dem Einen oder Anderen vielleicht noch unbekannt ist, bei Baeyer sich Alles um Formeln dreht, dass für ihn das höchste Ziel der Chemie die Gewinnung (Erlangung) einer Formel (oder eines Formelbildes) ist, und dass bei ihm das Erforschen der chemischen Constitution auch nur im kindlichen Spiel mit Formeln besteht. Dass die Formeln leicht verständliche symbolische Ausdrücke von klar gedachten chemischen Vorstellungen sein sollen, dass sie nebensächlich, nöthigenfalls entbehrlich sind, hat

Baeyer heute noch nicht begriffen. Ihm sind in seinen Abhandlungen die Formeln und ist das Formuliren das Höchste, der Text nebensächlich.[1]) — Nachdem er uns das Indigblau als Regenschirm und als Treppenthurm illustrirt hat, darf Niemand sich wundern, wenn wir demnächst einmal eine Abhandlung von ihm zu sehen bekommen, welche blos aus Formelbildern besteht.

Baeyer sagt S. 9 der citirten Abhandlung:

Wenn Phtalsäureanhydrid auf Phenol einwirkt („so H. K.) **findet eine Wasserabspaltung zwischen** (sic! H. K.) **dem Anhydridsauerstoff und je einem Benzolwasserstoff zweier Moleküle Phenol statt, während die beiden COgruppen mit der frei gewordenen Affinität an die Stelle der Wasserstoffatome treten, ein Vorgang, der durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:**

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \!>\! O + 2(C_6H_5OH) = C_6H_4 \!<\! \begin{matrix} CO.C_6H_4(OH) \\ CO.C_6H_4(OH) \end{matrix} + H_2O.$$

Ich bitte den Leser, sich aufrichtig zu sagen, ob ihm vorstehender Satz verständlich wäre, ohne die beigegebene Gleichung? — Wenn ich letztere — nicht die voraufgehenden Worte, denn diese sind unverständlich — richtig interpretire, so hat Baeyer sagen wollen: „Wenn Phtalsäureanhydrid und Phenol auf einander einwirken, so vereinigt sich der Anhydridsauerstoff des Phtalsäureanhydrids mit zwei Atomen Wasserstoff aus je einem Phenyl der zwei Moleküle Phenol zu Wasser, welches frei wird, und an Stelle dieser zwei Atome Wasserstoff tritt das zweiwerthige Phtalsäureradical: $\left(C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right)$." Das ist auch ohne Formelgleichung fasslich und Jedermann leicht verständlich.[2])

---

[1]) Hätte Göthe die moderne Structurchemie gekannt, er würde vielleicht Faust in seinem Monologe statt: „Geschrieben steht, im Anfang war das Wort," verbessernd haben sagen lassen: „im Anfang war die Formel!", und wahrscheinlich würde er Mephistopheles in der Hexenküche die Worte in den Mund gelegt haben:

„Es glaubt jetzt Jedermann, wenn er nur Formeln sieht,
Es müsse sich dabei doch auch was denken lassen."

[2]) Ich meinerseits würde den Vorgang anders, im umgekehrten Sinne aufgefasst und das Produkt, das sog. Phenolphtaleïn, als das

Wie wenig klar Baeyer sich über jenen Vorgang ist, und wie wenig er sich klar darüber auszusprechen vermag, beweisen seine Worte: „während die beiden COgruppen mit der frei gewordenen Affinität (soll doch wohl heissen: mit den frei gewordenen Affinitäten! H. K.) an die Stelle der Wasserstoffatome treten."

Nicht die zwei COgruppen mit „der frei gewordenen Affinität" treten an die Stelle der zwei Wasserstoffatome, sondern das die zwei Atome Carbonyl enthaltende Phtalsäureradical: $\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right.\right)$! Aber ein Phtalsäureradical in dessen Verbindungen anzunehmen, ist verpönt, vom Meister Kekulé verboten, und Baeyer ist ein viel zu gehorsamer Schüler, als um sich auf eigene Füsse zu stellen.

Das Verhalten des Phenolphtaleïns lässt keinen Zweifel an der Richtigkeit dieser Ansicht aufkommen.[1])

Wenn doch die sich unfehlbar dünkenden Epigonen beim Niederschreiben ihrer kecken Behauptungen bescheiden sich fragen wollten: „würden eben so auch wohl unsere Meister und Vorbilder: Berzelius, Liebig, Wöhler, Bunsen geschrieben haben?!

...und eben so wenig ist ein Grund vorhanden, welcher dafür spräche[2])**, dass die Phtalsäure bei der Einwirkung auf die complicirteren Phenole** (was sind complicirtere Phenole? H. K.) **anders in dieselben eingreift. Con-**

Substitutionsprodukt des Phtalsäureanhydrids gedeutet haben, welches an Stelle des Anhydridsauerstoffs zwei Atome Oxyphenyl enthält. — Wer nicht, wie Baeyer, blos in Formeln denkt, wird begreifen, dass die eine Auffassung von der anderen wesentlich verschieden ist.

[1]) In Baeyer's Sittenlexicon ist das Wort „Bescheidenheit" sehr klein gedruckt. — „Die Richtigkeit meiner Ansicht steht ausser Zweifel", sagte Baeyer, da war sie schon unrichtig.

[2]) Mein Setzer hatte an dem „spräche" mit Recht Anstoss genommen, und, wahrscheinlich in dem Glauben, dass ich beim Copiren der Worte Baeyer's einen Fehler gemacht habe, den vermeintlichen Fehler auf eigene Hand verbessert, und „spricht" an die Stelle gesetzt.

struirt man sich nun nach diesem Schema das Phtaleïn des Resorcins, so gelangt man zu der Formel:

$$C_{20}H_{14}O_6 = C_6H_4\langle{}^{CO \,.\, C_6H_3(OH)_2}_{CO \,.\, C_6H_3(OH)_2}.$$

Welche Vorstellung sollen wir uns hiernach von der chemischen Constitution des Phtaleïns des Resorcins machen? Der nüchterne Chemiker wird antworten: Da Resorcin-Phtaleïn auf gleiche Weise aus Phtalsäureanhydrid und Resorcin hervorgeht, wie das Phenolphtaleïn aus Phtalsäureanhydrid und Carbolsäure, da ausserdem beide sich ähnlich verhalten, und, wie anzunehmen ist, analog constituirt sind, so darf man schliessen, dass, wenn das Phenolphtaleïn als das Derivat des Phtalsäureanhydrids anzusprechen ist, worin zwei Atome Oxyphenyl das eine (Anhydrid-) Sauerstoffatom vertreten, das Resorcin-Phtaleïn ein Derivat des Phtalsäureanhydrids ist, und zwar das, in welchem zwei Atome Dioxyphenyl die Stelle des Anhydridsauerstoffatoms einnehmen.

Ich meine, das ist einfach, logisch und allgemein verständlich. Baeyer verfährt anders, verfolgt ein anderes Ziel; er sucht nicht eine, in Worte zu kleidende, leicht fassliche Vorstellung vom Resorcin-Phtaleïn zu gewinnen, sondern er nimmt ein Schema, das des Phenolphtaleïns, construirt sich nach diesem Schema auf dem Papiere das Phtaleïn des Resorcins, und gelangt so zu einer Formel. Mit dieser mechanischen, schematischen Behandlung erachtet Baeyer die Sache für erledigt.

Wie bei Baeyer Alles sich um Formeln und Formuliren bewegt, thut noch folgender Satz dar:

(S. 10.) **Da nun kein Zweifel darüber herrschen kann, dass dieses Anhydrid** (Phenolphtaleïnanhydrid) **die Formel**

$$C_6H_4\langle{}^{CO-C_6H_4}_{CO-C_6H_4}\rangle O$$

besitzt (sic! H. K.), **so ist man genöthigt, die Zusammensetzung des Fluoresceïns durch die Formel:**

$$C_6H_4\langle{}^{CO-C_6H_3-OH}_{CO-C_6H_3-OH}{}^{>O}$$

auszudrücken.

Baeyer erklärt, dass kein Zweifel darüber herrschen könne, dass das Phenolphtaleïnanhydrid die von ihm gegebene Formel besitzt (die Formel ist ihm, wie immer, Hauptsache!), und dass diese Formel ihn nöthige (Logik! H. K.) die Zusammensetzung des Fluoresceïns durch die Formel ... auszudrücken.

Es scheint fast, da er von Nöthigung spricht, als sei ihm das schwer geworden. Wie mag er sich da erleichtert gefühlt haben, als er vier Jahre nachher einsehen lernte, dass die erstere Formel, welche ihn nöthigte, die zweite anzunehmen, und von welcher er erklärt hatte, dass über ihre Richtigkeit kein Zweifel herrschen könne, doch falsch ist!

Dass Baeyer kein Bedenken trägt, ohne Ueberlegung niederzuschreiben, was ihm gerade in die Feder kommt, beweisen die folgenden Sätze seiner Abhandlung (S. 10):

Die Leichtigkeit, mit der die Anhydridbildung zwischen zwei Molekülen eines phenolartigen Körpers stattfindet, ist übrigens nicht auffallend, da dieselbe Erscheinung bei allen Phtaleïnen zu beobachten ist, ja einige derselben (Stil! muss heissen: deren einige!, oder, „und da einige Phtaleïne"), **wie z. B.**[1]) **die der Parasubstitutionsprodukte der einfachen Phenole überhaupt nur in der Anhydridform bekannt sind.**

Dass die Anhydride eine besondere Form haben, ist mir nicht bekannt! Ebenso ist mir unbekannt, dass zwei Moleküle phenolartiger Körper (es ist nicht gesagt, unter welchen Umständen) leicht Anhydride bilden. Das Phenol ist doch gewiss ein phenolartiger Körper, ebenfalls das Resorcin, Hydrochinon, Brenzkatechin. Dass zwei Moleküle derselben leicht Wasser ausgeben und in Anhydride übergehen, z. B. das Phenol in Wasser und Phenyloxyd, oder das Resorcin in Wasser und Resorcinanhydrid, ist mir fremd. Baeyer hat hier offenbar auch wieder etwas anderes sagen wollen.

Er fährt fort:

---

[1]) Entweder „wie" oder „z. B."

Der so aus synthetischen Vorgängen gezogene Schluss wird durch die im Folgenden niedergelegte analytische Untersuchung des Fluoresceïns in allen Stücken bestätigt. Nur eins ist dabei auffallend, dass nämlich das Verhalten dieses Körpers so sehr von dem der Phtaleïne des Hydrochinons und des Orcins abweicht, für welche man auf dem eben eingeschlagenen Wege genau zu der nämlichen Formel gelangt (sic! H. K.).

Sollen nun die enormen Unterschiede in den Eigenschaften dieser Körper einzig und allein auf Rechnung der verschiedenen Stellung geschrieben werden, welche die Hydroxylgruppen unter einander und in Beziehung auf die COgruppen einnehmen?

Die Unterschiede in den Eigenschaften der Phtaleïne des Resorcins, Hydrochinons und Orcins, welche Baeyer für enorm erklärt, sind nicht grösser, als die zwischen Resorcin, Hydrochinon und Orcin selbst. Was Baeyer hierüber und insbesondere über „Stellung der Hydroxylgruppen zu einander und in Beziehung auf die COgruppen" phantasirt, macht den Eindruck, als fühlte er das Bedürfniss, die Oede seiner Vorstellungen hinter inhaltlosen Worten zu verbergen.

An keiner Stelle hat Baeyer das Füllhorn seines chemischen Unverstandes in so reichlichem Maasse über die Chemiker ausgegossen, wie auf S. 11 seiner Abhandlung. Es heisst daselbst:

Betrachtet man nun die Formel (immer und immer „Formel"! H. K.):

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-C_6H_3-OH\\ \quad\quad\quad\quad\;\;>O\\ CO-C_6H_3-OH\end{array}\right.$$

genauer, so kann man darin drei Zonen unterscheiden, nämlich den Benzolkern der Phtalsäure, die COgruppen und endlich die beiden Resorcinreste. Das Benzol der Phtalsäure führt im Fluoresceïn ein sehr verstecktes Dasein[1]**, in allen beschriebenen Reactionen kommt es nicht**

[1]) Das klingt beinahe, als wenn die näheren Bestandtheile des Fluoresceïns Verstecken spielten! H. K.

zur Wirkung. Die COgruppen spielen ebenfalls, wenigstens in den bis jetzt studirten Erscheinungen (sic! H. K.) **eine untergeordnete Rolle, vermuthlich weil sie in sehr fester Weise** (sic! H. K.) **gebunden sind. Dagegen liefern die Resorcinreste zahlreiche Derivate.**

Baeyer scheint der Meinung zu sein, dass jene Worte tiefe Weisheit enthalten, und nicht zu ahnen, dass sie gar keinen Sinn haben. Solchen Unsinn hat kaum ein van't Hoff verkündet.

Baeyer's Recept für die chemische Ergründung des Fluoresceïns ist folgendes: Man macht sich ein Schema, modellirt nach diesem Schema eine Formel:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-C_6H_3-OH \\ \quad\quad\quad\quad >O \\ CO-C_6H_3-OH\end{matrix}\right.$$

und betrachtet diese Formel genauer. Hat man das gethan, so kann man darin drei Zonen unterscheiden, nämlich den Benzolkern der Phtalsäure etc.

In welch' unglücklicher Lage befinden sich die Chemiker, zu denen auch ich gehöre, welche das nicht können. Im Anschauen jener Formel Stunden lang mich vertiefend, bin ich beim besten Willen nicht im Stande gewesen, darin drei Zonen zu sehen, geschweige denn zu unterscheiden. — Was versteht Baeyer unter „Zone" in einer chemischen Formel?

„Zone" heisst, so steht auch in Heyse's Fremdwörterbuch, ein Gürtel. Einen solchen Gürtel nun nennt Baeyer den Benzolkern der Phtalsäure etc. Was ist Benzolkern?[1])

---

[1]) Hier rächt sich an Baeyer selbst auf's Empfindlichste die Entwöhnung vom Gebrauche präciser Ausdrücke und unzweideutiger Worte für exacte chemische Begriffe, und die von Kekulé angenommene Gewöhnung, für Dinge und Begriffe, für welche wir kurze, Jedermann leicht verständliche Worte haben, möglichst unverständliche und vieldeutige Bezeichnungen zu gebrauchen. Baeyer nebst der Mehrzahl der Structurchemiker sagt gemäss der von Kekulé ausgegebenen Parole, nicht — höchstens dann, wenn er sich einmal vergisst — beispielsweise: Amid wird durch Hydroxyl, Methyl wird durch Carboxyl ersetzt, sondern: „Die Amidgruppe wird durch die Hydroxylgruppe, die Methylgruppe durch die Carboxylgruppe ersetzt.

Wenn Formyl in Carbolsäure an Stelle von einem Atom Wasser-

Kekulé hat diese Bezeichnung für die in seiner Einbildung ringförmig verbunden liegenden sechs Kohlenstoffatome des Benzols und der Benzolderivate eingeführt.

Also die eine der drei „Zonen“ des Fluoresceïns besteht nach Baeyer aus sechs Kohlenstoffatomen (und zwar aus denen des Phenylens der Phtalsäure), die zweite Zone erblickt Baeyer bei genauer Betrachtung jener Formel! in den zwei Atomen Carbonyl, welche in Vereinigung mit dem Phenylen das zweiwerthige Radical der Phtalsäure: $C_6H_4{CO \atop CO}$ bilden, und welche er COgruppen! nennt.

Die dritte Zone bilden nach Baeyer die beiden sog. Resorcinreste! — Genug des Unsinns in dieser Umschreibung der Formel des Fluoresceïns, welches Baeyer, wenn er nicht grundsätzlich die Annahme zusammengesetzter Radicale, auch des Phtalyls: $C_6H_4{CO \atop CO}$ in der Phtalsäure und deren Derivaten, perhorrescirte, nach damaliger Auffassung (1876) kurz als Phtalsäureanhydrid hätte definiren können, welches an Stelle des Anhydrid-Sauerstoffatoms das zweiwerthige

---

stoff substituirend eintritt, so darf man das nicht so mit klaren Worten aussprechen, denn damit könnte man in den Verdacht kommen, man nehme überhaupt ein Radical „Formyl“ an; man muss sagen und sagt statt „Formyl“ „Aldehydrest“, worunter sich alles Mögliche verstehen lässt; eben so muss man sagen: „Ammoniakrest‘, statt Amid, „Benzolrest“ statt Phenylen, etc.

Ausser diesen beiden Schlagworten: „Gruppe und Rest“ ist noch ein anderes im Gebrauch, nämlich „Kern“. Besonders gern redet man von Kohlenstoffkernen, und heisst einen derselben den „Benzolkern“. Das sind die in abwechselnd einfacher und zweifacher Bindung angenommenen sechs Kohlenstoffatome des Benzols. — Die modernen Structurchemiker, schon lange nicht mehr gewöhnt, mit ihren Schlagworten, überhaupt mit Worten, klare Begriffe zu verbinden, sind dahin gekommen, dass sie sich auch beim Gebrauch der Worte: Kern, Rest, Gruppe, gar nichts mehr denken, und gedankenlos das eine für das andere falsch anwenden. Am gewöhnlichsten wird das Wort „Kern“ für „Rest“ gebraucht.

Auch Baeyer schreibt hier mechanisch Benzolkern, wo er Benzolrest sagen will. Zu seiner Entschuldigung mag dienen, dass das Eine so unbestimmt ist, wie das Andere.

Dioxyphenylanhydrid: $\left.\begin{matrix} C_6H_3, OH \\ C_6H_3, OH \end{matrix}\right\} O$ enthält, und welches wir jetzt, nach Entdeckung des Phtalids von Hessert, als Phtalid: $C_6H_4 \left.\begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}\right\} O$, auffassen, dessen zwei Wasserstoffatome im Methylen durch jenes Dioxyphenylanhydrid substituirt sind, was die Formel ausdrückt:

$$C_6H_4 \left\{\begin{matrix} C \left.\begin{matrix} C_6H_3, OH \\ C_6H_3, OH \end{matrix}\right\} O \\ CO \end{matrix}\right\} O.$$

Die Confusion in Baeyer's Beschreibung seiner Fluoresceïnformel geht noch weiter. Er spricht von dem „Benzol der Phtalsäure“, als wenn die Phtalsäure Benzol enthielte, er verwechselt Benzol und Phenylen.

Von diesem Benzol sagt er, dass es im Fluoresceïn ein sehr verstecktes Dasein führe, und in allen beschriebenen Reactionen nicht zur Wirkung komme.

Das ist nichts als unverständliche und selbst unverstandene Verlegenheitsphrase, ganz wohl dazu angethan, bei den Anfängern in der Chemie und bei denen, welche blind auf des Meisters Worte schwören, den Schein von sog. Geistreichthum und Gelehrsamkeit zu gewinnen. Das Gleiche gilt von dem Ausspruch, dass die COgruppen in dem Fluoresceïn eine untergeordnete Rolle spielen. Er sagt nun freilich nicht: „in dem Fluoresceïn“, was wenigstens einigen Sinn haben würde, sondern, was keinen Sinn hat, und kaum dem Tertianer nachgesehen werden würde, „in den bis jetzt studirten Erscheinungen.“ — Wer versteht das: „Die COgruppen spielen ... in den bis jetzt studirten Erscheinungen eine untergeordnete Rolle?

In dem Benzol eines jeden Resorcinrestes befindet sich ausser einem Hydroxyl noch eine COgruppe und der Anhydridsauerstoff.

Hätte es doch Herrn Baeyer gefallen, sich darüber deutlich auszusprechen, was er hier unter „Resorcinresten“ verstanden wissen will! Ich habe seiner Vorschrift gemäss seine Fluoresceïnformel, und besonders die aus den beiden Re-

sorcinresten angeblich bestehende Zone „genauer betrachtet“, aber mich vergebens bemüht, darin Benzol, oder Carbonyl, welches Baeyer „COgruppe“ zu nennen beliebt, wahrzunehmen vermocht. Wie kommt Baeyer überhaupt nur dazu, in seinen „Resorcinresten“ Benzol, und in diesem die beliebte COgruppe zu sehen?! Der leichtfertig hingeworfene Satz ist ganz sinnlos, ebenso der darauf folgende Satz:

Wir haben es hier also gewisser Maassen mit einem zweifach substituirten Phenol zu thun, in welchem die substituirenden Gruppen, wie die Erfahrung lehrt, keine sauermachenden (sic! H. K.) **Eigenschaften besitzen. Das Fluoresceïn ist demnach in dieser Beziehung ein doppeltes Phenol. Da nur ein Hydroxyl in jedem Benzol enthalten ist**[1]**, und ausserdem zwei Wasserstoffatome durch beständige Gruppen ersetzt sind, so ist erklärlich** (mir ganz und gar nicht! H. K.), **dass es von Oxydationsmitteln nicht leicht angegriffen wird. Andererseits werden die Wasserstoffatome der Resorcinreste aber leicht substituirt, und zwar besonders leicht durch zwei negative Gruppen, weil das Resorcin vorzugsweise dreifache** (? H. K.) **Substitutionsprodukte giebt, hier aber ein Platz schon von einer COgruppe eingenommen ist.**

Wer das begreift, dem zolle ich meine Bewunderung! Das sind gedankenlos hingeworfene Phrasen, ebenso wie der darauf folgende Satz:

Dies (welche? H. K.) **sind die am meisten in die Augen fallenden Eigenschaften des Fluoresceïns, welche, wie man sieht, durchaus mit der angenommenen Formel übereinstimmen.**

Auch hier stellt Baeyer die Formel wieder in den Vordergrund, und verkündet zugleich die neue Lehre, dass die Eigenschaften einer Verbindung mit der für sie angenommenen

[1]) Das Benzol besteht aus sechs Atomen Kohlenstoff und sechs Atomen Wasserstoff, enthält aber keinen Sauerstoff, also auch kein Hydroxyl. Baeyer weiss das natürlich auch, und hat offenbar wieder etwas ganz Anderes sagen wollen, als was er ausspricht (was? ist mir freilich unklar), aber die Verschwommenheit seiner Vorstellungen hindert ihn hier wieder, sich verständlich auszudrücken.

Formel in Uebereinstimmung zu stehen habe. Dieser Satz involvirt die Folgerung, dass man aus der Formel einen Rückschluss auf die Eigenschaften der betreffenden Verbindung müsse machen können. Ich erlaube mir Herrn Baeyer zu fragen, ob er, wenn er die Eigenschaften des Wassers nicht kennte, und wenn er, um seine beliebte Ausdrucksweise zu gebrauchen, dafür zu der Formel: H_2O **gelangte**, sich anheischig machen möchte, hieraus die Eigenschaften des Wassers zu diagnostisiren!

Genug des Widersinns aus Baeyer's erster Abhandlung: „über die Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen" in Bd. 183 der Annalen. — Aber da fällt mein Blick eben noch auf eine, daselbst S. 22 sich findende Ueberschrift, welche ich hier wiedergebe, da sie zeigt, wie unbeholfen Baeyer die Sprache handhabt. Dieselbe lautet: **Das Fluoresceïn kann ein Molekül Wasser abgeben, ohne dass ein Zerfallen stattfindet.** Wer nur halbwegs sprachgewandt ist, sagt nicht: **„ohne dass ein Zerfallen stattfindet"**, sondern: **„ohne zu zerfallen"!**

Baeyer's in den Annalen Bd. 202, S. 36 ff. vier Jahre später, 1880, veröffentlichte zweite Abhandlung über denselben Gegenstand reiht sich der ersten würdig und gleichwerthig an. Die Erwartung, meine Kritik[1]) seiner bekannten Münchener Festrede möchte ihn veranlasst haben, sich zu bemühen, klarer und logischer zu denken und besser Deutsch zu schreiben, ist unerfüllt geblieben; er lernt das, wie es scheint, nicht mehr. — Der aufmerksame Leser wird sich davon überzeugen. Ich greife nur einige von den vielen gravirenden Stellen heraus.

Nachdem er in der ersten Abhandlung erklärt hat, die Richtigkeit seiner Ansicht über das Phenolphtaleïn unterliege keinem Zweifel, verkündet er in der zweiten (S. 36) unverfroren, es sei durch seine weiteren Versuche über die Phtaleïne der Phenole die Natur derselben vollständig klar gelegt, — ohne zu sagen, dass der befriedigende Abschluss in Verwerfung seiner früheren (für unfehlbar erklärten) An-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 432 ff.

sichten besteht. Auch das, was er jetzt als vollständig klar gelegt proclamirt, wird er in Bälde wahrscheinlich wieder als irrig erkennen. Indem er jetzt das Phenolphtaleïn zu den Phtaliden zählt, confundirt er, wieder in Folge schiefer Auffassung und des mit den Formeln geübten Missbrauchs, in demselben Athem dieses Phtalid, überhaupt die Phtalide, und die Methane. Er verwechselt oder hält für gleichbedeutend das früher „Phenolphtaleïn" genannte Di-Oxyphenylphtalid von der Zusammensetzung:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C \left\{ \begin{array}{l} C_6H_4, OH \\ C_6H_4, OH \end{array} \right. \\ CO \end{array} \right\} O,$$

und ein Derivat des Methans, dessen Zusammensetzung er durch das Schema: $C \left\{ \begin{array}{l} C_6H_4, OH \\ C_6H_4, OH \\ C_6H_4, CO \\ O \end{array} \right. \rangle$ ausdrückt.

Er geht so weit, überhaupt die Phtalide mit dem Aurin, Fuchsin u. a. in einen Topf zu werfen, welche einander wenig angehen.

Von der Art und Weise, wie **Baeyer** sich ausdrückt und seine unklaren Vorstellungen unklar ausspricht, legen noch folgende wenige Beispiele aus seiner zweiten Abhandlung Zeugniss ab:

S. 37. — **Als später die Synthese des Oxyanthrachinons aus Phtalsäure und Phenol gelungen war, und das Anthrachinon als ein Doppelketon aufgefasst wurde, erschien die Analogie zwischen dem Phtaleïn und dem Oxyanthrachinon noch mehr in die Augen springend.**

„*Erschien die Analogie in die Augen springend!*" — Ist das ein Deutsch! — Ferner:

(S. 38.) **Die nach längerer Unterbrechung wieder aufgenommene Untersuchung des Phenolphtaleïns hat zu unerwarteten Resultaten geführt** (zu welchen denn? H. K.), **welche geeignet sind, neues Licht auf das Verhalten der für die Phtaleïne und die Anthrachinonabkömmlinge so bedeutungsvollen Gruppe CO CO zu werfen.**

„Bedeutungsvolle Gruppe: COCO“ klingt auffallend mysteriös. Wenn Baeyer Licht braucht für diese Gruppe, warum studirt er nicht die Oxalsäure, $\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$, worin diese seine „bedeutungsvolle“ Gruppe fast bloss liegt?

Ich vermuthe, dass Baeyer's Worte: „... zu unerwarteten Resultaten geführt, welche geeignet sind, neues Licht auf das Verhalten der für die Phtaleïne und die Anthrachinonabkömmlinge so bedeutungsvollen Gruppe COCO zu werfen,“ mit Absicht diplomatisch unklar gefasst sind, um nicht offen zu sagen: meine vor vier Jahren für zweifellos richtig erklärte Vorstellung von der Zusammensetzungsweise des Phenolphtaleïns war falsch, und ich habe jetzt durch Hessert's Entdeckung des Phtalids erkannt, dass die früher Phenolphtaleïn genannte Substanz nichts anderes ist, als Phtalid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\}O$, worin die zwei Wasserstoffatome, welche das eine Sauerstoffatom der nach Baeyer **bedeutungsvollen** Gruppe COCO ersetzen, durch zwei Atome Oxyphenyl substituirt sind, was die Formel ausdrückt:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}C_6H_4, OH\\C_6H_4, OH\end{matrix}\right.\\C\ O\end{matrix}\right\}O.$$

Erst nachher (S. 39) kommt das Geständniss:

Eine neue Periode in der Geschichte der Phtalsäurederivate begann mit der Entdeckung, welche Hessert ... machte.

Baeyer, der die Bedeutung des Wortes: „Zone“ nicht kennt, verwechselt auch hier, „Periode“ mit: „Abschnitt“ oder „Epoche“!

S. 40 spielen wieder die Formeln und spielt das Formuliren eine grosse Rolle:

Bei Anwendung der Formel 2 (wozu soll man diese Formel anwenden? H. K.) **muss** (? H. K.) **die unbeständige Säure, so wie ihr beständiges Reductionsprodukt folgender Maassen formulirt werden** (folgt eine Formel).

Fasst man die vorstehende Formel des Phtalinchlorids genauer in's Auge, so stellt dieselbe ebenfalls die

Carbonsäure eines zweifach gechlorten Triphenylmethans dar, woraus man den Schluss ziehen musste (jetzt nicht mehr? H. K.) etc.

Wenn man sie nun aber nicht genauer in's Auge fasst, sie gar nicht ansieht, wie dann? verhält sich dann etwa die Sache anders?

S. 43 steht:

Das Phenolphtaleïn zeigt (sic! H. K.) **zwei leicht angreifbare Stellen, erstens die beiden Phenolhydroxyle und zweitens die Anhydridgruppe.**

Was mag hier Baeyer wohl unter „Phenolhydroxyl" verstehen? wahrscheinlich das Hydroxyl im Oxyphenyl, denn das sog. Phenolphtaleïn enthält doch kein Phenol, sondern Oxyphenyl. Gleichviel, was er sich dabei gedacht hat, so hat er jedenfalls einen Körper im Auge gehabt. Diesen Körper, welchen er Phenolhydroxyl nennt, heisst er zu gleicher Zeit eine „Stelle". — Ein Körper nimmt eine Stelle ein, füllt eine Stelle aus, aber ist doch nicht selbst eine Stelle.

In diesem Tone und diesen inhaltlosen Phrasen bewegt sich Baeyer noch viele Seiten, ja acht ganze Bogen lang fort. Jedes Blatt zeugt von Unklarheit seiner Begriffe, von Verworrenheit seiner Vorstellungen, von Ungewandtheit im Ausdruck, von Mangel an chemischer und allgemeiner Bildung.

Eben so unglücklich und trivial ist seine Phantasie. Im Oxyanthrachinon (S. 104 seiner Abhandlung) erblickt er zwei Brücken-Kohlenstoffatome, wie er sich ausdrückt: zwei **Brücken-C-Atome!** Das soll wohl geistreich sein?

Meine Aufgabe ist erfüllt. Vorstehende Beleuchtung der beiden Abhandlungen Baeyer's über die Phtaleïne entlastet mich nicht nur von dem Vorwurfe, Baeyer in meinen Kritiken zu scharf beurtheilt zu haben, sie liefert in noch viel höherem Maasse, als ich selbst dachte, den Beweis, dass Baeyer wohl ein tüchtiger Experimentator, aber blos Empiriker ist, vom exacten, wissenschaftlichen Naturforscher keine Ader in sich hat.

Man hält mir entgegen: Baeyer hat doch die künstliche Darstellung des Indigblaus entdeckt! — Ich bin der letzte, welcher ihm die Bewunderung dafür nicht gern zollt, dass es ihm nach zehn Jahre langem Probiren endlich gelungen ist, das Gesuchte zu finden; aber diese Entdeckung hat bis jetzt noch blos praktische, materielle, nur geringe wissenschaftliche Bedeutung, sie ist, um die nämlichen Worte zu gebrauchen, womit Baeyer in seiner bekannten Rede: die chemische Synthese[1]), über Wöhler's Entdeckung der Synthese des Harnstoffs schnöde aburtheilte, für den wissenschaftlichen Chemiker **„von nur mittlerem Interesse"**; hat doch Baeyer bis jetzt noch keine Ahnung davon, was Indigblau ist, welche seine näheren Bestandtheile sind, und welche Functionen diese in der Verbindung haben. Oder ist er vielleicht der Meinung, die Spielerei, welche er kürzlich in den Berliner chemischen Berichten (1882, S. 54 und 55) mit dem Indigo getrieben hat, wo er ihn als Regenschirm und als Treppenthurm abbildete[2]), sei eine wissenschaftliche Leistung?

Wie recht hatte ich doch, als ich unlängst[3]), und wiederholt schon früher, auf den verderblichen Einfluss hinwies, welchen Kekulé auf die jüngere Generation der Chemiker ausgeübt hat. Selbst nicht fähig, klar chemisch zu denken, seine Gedanken logisch zu ordnen und in verständlichem Deutsch auszudrücken, hat er dies auch seinen Schülern nicht beibringen können. Kekulé trägt die Hauptschuld an der heutigen Verwilderung, um nicht zu sagen Verbauerung in der Chemie, welche, wie ein Krebsschaden, in den Schriften von Baeyer, Wislicenus, Lossen, Hübner, Michaëlis, E. Fischer, v. Richter u. A. immer weiter um sich frisst.

Die chemische Wissenschaft geht in Deutschland mehr und mehr abwärts!

---

[1]) Dies. Journ. [2] **18**, 434.
[2]) Das. [2] **25**, 257 u. 248.
[3]) Das. [2] **17**, 153 und **23**, 516.

Zur Kenntniss der Elementarzusammensetzung der Reisstärke und der quantitativen Bestimmung derselben;

von

F. Salomon.[1])

In meiner kürzlich[2]) veröffentlichten Arbeit über: „Die Elementarzusammensetzung der Stärke“ habe ich S. 354 darauf aufmerksam gemacht, dass möglicherweise die von verschiedenen Pflanzen stammende Stärkearten eine verschiedene chemische Zusammensetzung besitzen könnten.

Um diese Ansicht zu prüfen, hatte ich schon vor längerer Zeit Herrn stud. Schulze veranlasst, die Weizenstärke eingehend zu untersuchen, während ich selbst die Reisstärke in Angriff genommen habe.

Die Resultate meiner Untersuchungen gebe ich im Folgenden, diejenigen des Herrn Schulze sind gleichfalls abgeschlossen und werden in Kurzem zur Veröffentlichung gelangen.

Zur Aufnahme dieser Arbeit bin ich wesentlich mit veranlasst, durch private Mittheilungen des Herrn Felix Allihn, wonach die Reisstärke bei der Verzuckerung mit 0,3 bis 0,5proc. verdünnter Schwefelsäure unter Druck und nachheriger Bestimmung der entstandenen Zuckermenge[3]) nach Allihn's Methode höchstens bis zu 95 Procent verzuckert wird, eine Beobachtung, welche, wie aus den folgenden Zeilen zu ersehen ist, durch meine Versuche bestätigt ist.

Der für den vorliegenden Zweck einzuschlagende Weg war mir schon durch meine erste Arbeit über die Kartoffelstärke nahegelegt. Wenn der Elementarbestand der Reis-

---

[1]) Mittheilung aus dem technisch-chemischen Laboratorium der Herzogl. techn. Hochschule zu Braunschweig.

[2]) Dies. Journ. [2] 25, 348.

[3]) Nach diesem Verfahren wurden seiner Zeit in der Hoffmann'schen Reisstärkefabrik zu Salzuffeln Stärkeanalysen ausgeführt.

stärke von der Formel $(C_6 H_{10} O_5)_n$ wesentlich abwich, so musste auch die Menge der durch Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren entstehenden Umwandlungsprodukte von 111,1 Procent wesentlich verschieden sein. Bei Gelegenheit meiner Untersuchung über das spec. Gewicht und das optische Verhalten des Traubenzuckers (Dextrose)[1]) hatte ich mich schon durch eingehende Versuche überzeugt, dass der aus der Reisstärke gebildete Zucker in physikalischen wie chemischen Eigenschaften mit dem aus der Kartoffelstärke gebildeten Zucker identisch ist, somit war es hinreichend, die Quantität der Endprodukte, welche bei der Hydrolyse der Reisstärke entstanden, allein zu berücksichtigen.

Die näheren Details der Ausführung dieser Versuche ergaben sich am besten aus der im Eingange angeführten Abhandlung; ich habe, um unliebsame Wiederholungen zu vermeiden, die Darstellung der Versuchsresultate thunlichst verkürzt.

Versuchsreihe I.

Zu diesen Versuchen fand ein dem Anschein nach sehr reines Fabrikat Verwendung, welches von der Firma G. Lange in Bremen als feinste Reis-Strahlenstärke in den Handel kommt.

Die technische und mikroskopische Prüfung erwiesen die Waare als vollständig tadellos und frei von anderen Stärkearten.

Was die Ausführung der Analysen dieser, sowie der zu Versuchsreihe II benutzten Stärke anlangt, so sind beide nach der Methode vorgenommen, welche ich seiner Zeit im Repertorium für analyt. Chemie 1, 274 näher beschrieben habe. Die Untersuchung der vorliegenden Handelswaare gab folgende Werthe:

a) Wasergehalt:

1) 4,180 Grm. lufttr. Stärke hinterliessen nach dem Trocknen bei 120° = 3,519 Grm. wasserfr. Substanz = 15,82 % Wasser.

2) 3,802 Grm. lufttr. Stärke, bei 120° getrocknet, lieferten 3,197 Grm. wasserfr. Subst. = 15,91 % Wasser.

---

[1]) Siehe Repert. f. anal. Chem. 1, 309.

3) 5,663 Grm. lufttr. Stärke, bei 120° getrocknet, lieferten 4,767 Grm. wasserfr. Subst. = 15,82 % Wasser.

Daraus im Mittel:

84,15 Grm. Trockensubstanz
15,85 „ Wasser

in 100 Thln. lufttrockner Substanz.

b) In kochenden verdünnten Säuren unlöslicher Rückstand:

1) 4,296 Grm. lufttr. Subst. gaben 0,032 Grm. unlösl. Rückstand = 0,77 %.

2) 3,5565 Grm. lufttr. Subst. gaben 0,0225 Grm. unlösl. Rückstand = 0,63 %.

3) 4,131 Grm. lufttr. Subst. gaben 0,025 Grm. unlösl. Rückstand = 0,71 %.

Daraus im Mittel:

0,703 pCt. unlöslicher Rückstand.

c) Aschenbestimmung:

1) 7,688 Grm. Stärke gaben 0,0525 Grm. Asche = 0,628 %.
2) Eine früher ausgeführte Bestimmung ergab = 0,607 %.
Daraus im Mittel:

0,618 pCt. Asche.

Nach diesen Analysen enthält die lufttrockne Reisstärke I folgende Componenten:

Reine Stärke	=	82,84
Asche	=	0,607
Unlöslicher Rückstand	=	0,703
Wasser	=	15,850
		100,000

Verzuckerungsversuche mit Reisstärke I (Handelswaare) nach Sachsse's Methode und Bestimmung des Zuckers nach Allihn's Vorschrift.[1])

Versuch I.

4,296 Grm. lufttr. Stärke = 3,559 Grm. reiner wasserfr. Stärke in einen Kolben gespült und mit 200 Ccm. Wasser und 20 Ccm. reiner Salzsäure (spec. Gew. 1,125) versetzt. Die Flüssigkeit nach 3stündigem Erhitzen im Wasserbade mit Kalilauge annähernd neutralisirt und auf 500 Ccm. verdünnt.

---

[1]) Ueber diese Methode: dies. Journ. [2] 25, 354, und Repert. f. anal. Chem. 1, 274, 309.

25 Ccm. der so entstandenen Zuckerlösung lieferten 361 Mgrm. Cu, entsprechend 190,6 Mgrm. Zucker, also in 500 Ccm. = 20 × 190,6 = 3,812 Grm. Zucker oder **107,1** % der angewandten reinen Stärke.

Versuch II.

3,5565 Grm. lufttr. Stärke = 2,946 Grm. reiner wasserfr. Subst. gaben im Mittel für 25 Ccm. der verdünnten Lösung 303,5 Mgrm. Cu, äquivalent 158,5 Mgrm. Zucker, entsprech. 3,170 Grm. Dextrose oder

107,5 % der verbrauchten Stärke.

Versuch III.

4,131 Grm. lufttr. Stärke = 3,422 Grm. reiner wasserfr. Substanz gaben im Mittel für 25 Ccm. der verdünnten Lösung 350 Mgrm. Cu, äquivalent 184,3 Mgrm. Zucker, entspr. 3,686 Grm. Dextrose oder

107,7 % der angewandten reinen Stärke.

Versuch IV.

3,377 Grm. lufttr. Stärke = 2,7975 Grm. reiner wasserfr. Stärke gaben im Mittel für 25 Ccm. der verdünnten Lösung 286 Mgrm. Cu = 148,8 Mgrm. Zucker, entspr. 2,976 Grm. Dextrose oder

106,4 % der angewandten Stärke.

Versuch V.

3,022 Grm. lufttr. Stärke = 2,503 Grm. reiner wasserfr. Substanz gaben im Mittel 260 Mgrm. Cu = 134,6 Mgrm. Zucker, entspr. 2,692 Grm. Dextrose oder

107,15 % der angewandten Stärke.

Das Mittel aus diesen fünf Versuchen beträgt 107,17 %, d. h.: Bei der Verzuckerung der hier verbrauchten Reisstärke nach der Methode von Sachsse wurde eine vollständige Umwandlung in Dextrose nicht erreicht, da statt der zu erwartenden 111,1 % Dextrose nur 107,17 % erhalten werden konnten.

Versuchsreihe II.

Die in der vorhergehenden Versuchsreihe mit der käuflichen Reisstärke erzielten Resultate legten den Gedanken nahe, dass möglicherweise eine nicht genügend erkennbare Verunreinigung die Veranlassung der zu niedrigen Werthe für die Verzuckerung gewesen sei, und diese Vermuthung erschien um so wahrscheinlicher, als die fragliche Stärke

ziemlich bedeutende alkalische Reaction zeigte, welche letztere bekanntlich auf die technische Gewinnungsmethode dieser Substanz aus dem Reis zurückzuführen ist.

Um den so vielleicht veranlassten Fehler möglichst auszuschliessen, habe ich eine grössere Partie derselben Bezugsquelle entnommener Reisstärke einer sorgfältigen Reinigung durch successives Behandeln mit äusserst verdünnter Salzsäure, Alkohol und Aether unterworfen, die dann vorsichtig an der Luft getrocknete und hierauf in gut verschliessbare Flaschen gebrachte Substanz analysirt und für die folgenden Versuche benutzt.

Die Resultate der Analyse waren folgende:

a) Wassergehalt:

1) 5,227 Grm. lufttr. gereinigter Reisstärke gaben bei 120° 4,304 Grm. Trockensubstanz
= 17,659 % Wasser.

2) 5,5485 Grm. lufttr. gereinigter Reisstärke lieferten bei 120° 4,5765 Grm. Trockensubstanz
= 17,518 % Wasser.

3) 4,2620 Grm. lufttr. gereinigter Reisstärke lieferten bei 120° 3,5085 Grm. Trockensubstanz
= 17,680 % Wasser.

Daraus berechnet im Mittel:
82,381 % Trockensubst. und 17,619 % Wasser.

b) Aschebestimmung:

1) 10,333 Grm. lufttr. Subst. gaben 0,0035 Grm. Asche
= 0,034 % Asche.

2) 10,864 Grm. lufttr. Subst. gaben 0,0040 Grm. Asche
= 0,036 % Asche.

Mittel = 0,035 % Asehe.

c) Bestimmung des in verdünnten Säuren unlöslichen Rückstandes:

20,93 Grm. gaben 0,021 Grm. unlöslichen Rückstand
= 0,1 % unlösl. Rückstand.

Es ergiebt sich somit die Zusammensetzung der gereinigten Stärke:

Reine Stärke	=	82,246
Asche	=	0,035
Unlösl. Rückstand	=	0,100
Wasser	=	17,619
		100,000

Verzuckerungsversuche mit der gereinigten Reisstärke nach der Methode von Sachsse und Bestimmung des Zuckers nach Allihn's Verfahren.

Versuch VI.

3,007 Grm. lufttr. Stärke = 2,473 Grm. reiner wasserfr. Substanz gaben im Mittel für 25 Ccm. der verdünnten Lösung 255 Mgrm. Cu = 131,9 Mgrm. Zucker, entsprech. 2,638 Grm. Dextrose

oder **106,7 %**.

Versuch VII.

3,090 Grm. lufttr. Stärke = 2,5415 Grm. reiner wasserfr. Subst. gaben im Mittel für 25 Ccm. der verdünnten Lösung 262 Mgrm. Cu = 135,7 Mgrm. Zucker, entsprechend 2,714 Grm. Dextrose

oder **106,8 %**.

Versuch VIII.

3,1305 lufttr. Stärke = 2,575 Grm. reiner wasserfr. Subst. gaben im Mittel für 25 Ccm. der verdünnten Lösung 267,5 Mgrm. Cu = 138,7 Mgrm. Zucker, entsprechend 2,774 Grm. Dextrose

oder **107,7 %**.

Versuch IX.

3,4425 Grm. lufttr. Stärke = 2,8315 Grm. reiner wasserfr. Subst. gaben im Mittel für 25 Ccm. verdünnter Lösung 289 Mgrm. Cu = 150,5 Mgrm. Zucker, entsprechend 3,010 Grm. Dextrose

oder **106,3 %**.

Versuch X.

3,1835 Grm. lufttr. Stärke = 2,6184 Grm. reiner wasserfr. Subst. gaben im Mittel für 35 Ccm. der verdünnten Lösung 369 Mgrm. Cu = 195,1 Mgrm. Zucker, entsprechend 2,787 Grm. Dextrose in 560 Ccm.

oder **106,4 %**.

Versuch XI.

4,3975 Grm. lufttr. Stärke = 3,617 Grm. reiner wasserfr. Substanz gaben im Mittel für 25 Ccm. der auf 500 Ccm. verdünnten Lösung 365,5 Mgrm. Cu = 193,1 Mgrm. Zucker, entspr. 3,864 Grm. Dextrose

oder **106,8 %**.

Das Mittel aus diesen sechs Versuchen beträgt 106,8 %, somit ein Werth, welcher sehr gut dem durch die fünf Analysen der ersten Versuchsreihe festgestellten (107,17 %) correspondirt. Es muss hier gleich bemerkt werden, dass ich bei

diesen letztgenannten Versuchen absichtlich zuweilen von der Vorschrift Sachsse's abwich. So wurde z. B. bei Versuch VII, VIII und IX die Kochdauer um eine Stunde vermehrt, bei Versuch XI auch die Menge der Salzsäure um $^1/_5$ erhöht; trotzdem ist, wie leicht zu ersehen, keine merkbare Vermehrung in der Zuckerbildung eingetreten, und die Umwandlung sicher, soweit sie überhaupt möglich war, verlaufen. Auch der Einwurf, dass die Einwirkung der Säure auf die gebildeten Produkte zu weit gegangen sein könne, ist nicht stichhaltig, da sämmtliche Proben auch nach vollendeter Kochung vollständig farblos erschienen.

Der zwingende Schluss, welcher das Resultat dieser elf Versuche darstellt, ist also folgender:

Bei den beiden vorliegenden Reisstärkesorten ist eine vollständige Ueberführung in Traubenzucker nach Sachsse's Methode nicht zu erreichen; die analytisch nachweisbare Zuckermenge (Mittel 106,95) bleibt erheblich hinter der theoretisch berechneten und bei Kartoffelstärke seiner Zeit erzielten Quantität 111,11 $^0/_0$ zurück.

Hiernach schien es sehr naheliegend, anzunehmen, dass die Elementarzusammensetzung der Reisstärke von derjenigen der Kartoffelstärke abwiche, und es ist in der That nichts leichter als eine Formel aufzufinden, welche bei geringer Abweichung in der procentischen Zusammensetzung fast genau die durch meine Versuche gefundene Zuckermenge ergiebt.

Diese Formel ist $C_{18}H_{32}O_{16}$ oder ein Multiplum davon, die Menge Zucker, welche aus einer derartig zusammengesetzten Stärke entstehen kann, ergiebt sich nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{32}O_{16} + 2\,H_2O = 3\,C_6H_{12}O_6$$

zu 107,15 Proc., ist also fast absolut in der Versuchsreihe I ermittelt.

Die Abweichung in der Elementarzusammensetzung würde für C 1,6 $^0/_0$, für H nur 0,176 $^0/_0$ betragen und nach dem a. a. O.[1]) Gesagten ist eine solche Differenz gerade bei der Stärke sehr schwierig durch die Elementaranalyse genau festzustellen. Die wunderbare Uebereinstimmung der analytisch gefundenen Werthe mit den berechneten hat gewiss viel Verlockendes, und ich muss in der That gestehen, dass ich eine Zeit lang fest daran glaubte, eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung der beiden genannten Stärkearten gefunden zu haben, bis mich die späteren Versuche eines Besseren belehrten.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **25**, 348 u. f.

Von früheren Erfahrungen geleitet, beschloss ich die genaue Bestimmung der durch die Behandlung mit verdünnten Säuren entstandenen Umwandlungsprodukte der Reisstärke durch die Feststellung des specifischen Gewichts. Bevor ich die weitere Discussion fortsetze, will ich mir erlauben, die hierbei erhaltenen Versuchsdaten anzugeben.

Feststellung der durch Verzuckerung der Reisstärke erhaltenen Umwandlungsprodukte mit Hülfe des specifischen Gewichts.

Versuchsreihe III.

Versuche mit der für Versuchsreihe I benutzten käuflichen Reisstärke.

Aus der oben angegebenen Zusammensetzung dieser Stärke berechnet sich, dass, um je 100 Grm. der reinen absolut wasserfreien Stärke in den Versuch einzuführen, die Anwendung von 120,71 Grm. der lufttrocknen Waare erforderlich ist. Wie in der früheren, mit Kartoffelstärke ausgeführten Untersuchung (a. a. O. S. 357) brachte ich nur die Hälfte oder ein Viertel dieser Quantität in Anwendung, immer aber so viel, dass stets 10 Proc. der angewandten Stärkemenge in Lösung übergeführt werden mussten.

Da ich seiner Zeit, wie schon bemerkt, ausführlich über das Nähere derartiger Analysen berichtet habe, so wird es genügen, in aller Kürze das Nöthigste anzuführen:

Versuch XII.

A. 60,36 Grm. der lufttr. Stärke mit 0,9 proc. Schwefelsäure sechs Stunden im Kochsalzbade erhitzt, dann auf 500 Ccm. gebracht.[1])

Spec. Gewicht 1,0427.

B. 250 Ccm. der Flüssigkeit von Versuch A. noch drei Stunden weiter gekocht.

Spec. Gewicht = 1,0426.

Versuch XIII.

A. 60,36 Grm. der lufttr. Stärke mit 0,9 proc. Schwefelsäure 7,5 Stdn. gekocht, dann auf 500 Ccm. verdünnt.

Spec. Gewicht = 1,0427.

B. Nach weiterem Zusatz von 0,25 Proc. Schwefelsäure noch 1½ Stdn. gekocht.

Spec. Gewicht = 1,0422.

Versuch XIV.

60,36 Grm. mit 0,9 proc. Schwefelsäure 12 Stdn. gekocht.

Spec. Gewicht = 1,04263.

---

[1]) Das spec. Gewicht der H_2SO_4 vurde ganz wie in den früheren Versuchen berechnet und abgezogen.

Versuche mit der zur Versuchsreihe II benutzten gereinigten Reisstärke.

Für diese Stärke berechnet sich die Menge der für 100 Grm. absolut trockner und reiner Substanz anzuwendenden Stärke auf 121,6 Grm.

Versuch XV.

30,4 Grm. lufttr. Stärke, entsprechend 25 Grm. absolut trockner reiner Substanz, mit 1proc. Schwefelsäure 5 Stdn. gekocht, die Flüssigkeit auf 250 Ccm. gebracht.

Spec. Gewicht = 1,04223.

Versuch XVI.

30,4 Grm. lufttr. Stärke, entsprechend 25 Grm. trockner reiner Substanz, mit 1proc. Schwefelsäure 6 Stdn. gekocht, dann die Flüssigkeit auf 250 Ccm. gebracht.

Spec. Gewicht = 1,04233.

Nimmt man wieder den Durchschnitt aus diesen verschiedenen Versuchen, so erhält man für die aus 10 Proc. Reisstärke durch Umwandlung in lösliche Produkte festgestellte Lösung ein mittleres spec. Gewicht von

1,0425.

Vergleicht man diese Zahl mit dem Bd. 25, S. 361 unter ganz gleichen Bedingungen für aus 10 Proc. reiner Kartoffelstärke erhaltenen Werthe 1,0424, so erhellt, dass die Menge der beim Kochen von Reisstärke mit verdünnten Säuren entstehenden Produkte genau so gross ist, als die Quantität der unter gleichen Umständen aus der Kartoffelstärke gewonnenen Körper, nämlich 111,11 Proc. Dieselbe Procentzahl wurde bei Versuch XVI aus dem optischen Verhalten der gewonnenen Zuckerlösung abgeleitet. Die ermittelte Ablenkung betrug 34,0^0 im Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparate, somit war αj = 58,76 und der berechnete Gehalt an Dextrose 111,12 $^0/_0$.

Dieses Resultat steht im scheinbaren Widerspruch mit den aus der Bestimmung des Traubenzuckers nach der combinirten Sachsse-Allihn'schen Methode ermittelten Daten, denn nur die Kartoffelstärke lieferte auch hier den für die Formel $C_6H_{10}O_5$ allein zulässigen Werth von 111,11 Proc. Dextrose, während die Reisstärke, wie oben angeführt ist, nur 106,95 Proc. ergab. Es müssen also die fehlenden 4,16 Procent bei letzterer in andere, nicht reducirende Körper verwandelt sein.

Schlussbemerkungen.

Die vorliegende Arbeit liefert den Beweis, dass man nicht berechtigt ist, die mit Hülfe der Sachsse'schen Ver-

zuckerungsmethode, combinirt mit Allihn's Reductionsverfahren, gewonnenen analytischen Daten auf alle Stärkearten ohne Weiteres auszudehnen; es scheint vielmehr die Controle durch die Feststellung des specifischen Gewichtes der entstandenen Produkte unerlässlich. Die Constitution der Reisstärke, sowie ihre Elementarzusammensetzung ist höchst wahrscheinlich mit derjenigen der Kartoffelstärke identisch. Die niedrigen Zahlen, welche ich bei den Verzuckerungsversuchen erhielt, werden sich, wie ich glaube, auf eine Veränderung der Reisstärke bei ihrer technischen Gewinnung zurückführen lassen. Die Trennung dieser Stärke von den Zellmembranen erfolgt bekanntlich mit Hülfe verdünnter Laugen, und scheint es mir wahrscheinlich, dass bei diesem Vorgange ein, wenn auch geringer Procentsatz der Stärke derartig verändert wird, dass eine vollständige Umwandlung in Zucker nicht mehr erzielt werden kann, wohl aber die sämmtlichen Stoffe noch durch Kochen mit verdünnter Säure in Lösung gebracht werden und somit durch das specifische Gewicht zu ermitteln sind.

Immerhin würde es von Werth sein, durch weitere Versuche die Richtigkeit dieser Ansicht an Reisstärken verschiedener Abstammung zu prüfen, und möchte ich interessirte Kreise bitten, diesen Gegenstand einer weiteren Prüfung zu unterwerfen.

Braunschweig, im October 1882.

Ueber das Uroroseïn, einen neuen Harnfarbstoff;

von

M. Nencki und N. Sieber.

Gelegentlich unserer Untersuchungen „über die physiologische Oxydation" machten wir die Beobachtung, dass der wasserhelle Urin eines an der schweren Form des Diabetes leidenden Patienten mit reiner (chlorfreier) Salzsäure versetzt, sich schön rosaroth färbte. Diese bis jetzt nicht beachtete Erscheinung regte uns zur genaueren Untersuchung derselben an, und ist es auch uns nicht gelungen, die farbige Materie in chemisch reinem Zustande darzustellen und zu analysiren, so haben wir doch ihre wichtigsten Eigenschaften kennen gelernt, wodurch es leicht gemacht ist, gegebenen Falls ihr Vorkommen nachzuweisen.

Diesen Farbstoff, den wir Uroroseïn nennen wollen,

erhielten wir, wie schon erwähnt, zum ersten Male und zwar in relativ grösster Menge aus dem Urin eines Diabetikers. In vier anderen Fällen der gleichen Krankheit enthielt der Harn den Farbstoff nicht. Ebenso fanden wir ihn bis jetzt nicht im Harne Gesunder; dagegen bei sehr verschiedenartigen Krankheiten: so bei Chlorose, Osteomalacie, nephritis, typhus abdominalis, carcinoma oesophagi, ulcus ventriculi und perityphlitis. Durchschnittlich war der Farbstoff in etwa 10 % der von uns untersuchten[1]) pathologischen Urine vorhanden.

Sein Nachweis ist sehr einfach. 50—100 Ccm. des Harnes wurden in der Kälte mit 5—10 Ccm. 25proc. Schwefelsäure oder auch Salzsäure versetzt. Enthält der Harn den Farbstoff, so geht dadurch seine gelbliche Färbung in röthliche bis schön rosa über. Wird jetzt der Harn mit einigen Cubikcentimetern Amylalkohols geschüttelt, und zwar zur Vermeidung der belästigenden Schaumbildung nur wenig und gelinde, so nimmt der Alkohol allen Farbstoff auf. Bei der spectroskopischen Untersuchung der rothen amylalkoholischen Lösung sehen wir im grünen Theil des Spectrums zwischen den Linien *D* und *E* etwas näher der Natriumlinie *D*, einen für den Farbstoff charakteristischen Absorptionsstreifen. Genauere Bestimmungen ergaben dann, dass in äthylalkoholischer Lösung im Mittel das Maximum der Absorption der Wellenlänge = 557 millionstel Millimeter entspricht. In dickerer Schicht oder concentrirterer Lösung lässt der Farbstoff nur roth und orange hindurch. Beim Verdünnen der Lösung wird dann successive blau, indigo und violett sichtbar. Nur beim Ansäuern des Harnes mit Mineralsäuren tritt der Farbstoff etwa nach 1—3 Minuten auf. Eisessig ist z. B. nicht im Stande, die rothe Färbung im uroroseïnhaltigen Harne hervorzurufen. Allem Anscheine nach wird also auch dieser Farbstoff in Form einer Aetherschwefelsäure ausgeschieden, welche schon in der Kälte durch Mineralsäuren zerlegt wird. Aethyläther, Chloroform, Benzol oder Schwefelkohlenstoff mit uroroseïnhaltigem Harne geschüttelt, nehmen den Farbstoff nicht auf. In Essigäther ist er schwer löslich. Ammoniak, fixe und auch kohlensaure Alkalien entfärben die rothe Lösung sofort. Durch Säurezusatz im Ueberschuss kehrt die Farbe wieder zurück. Schüttelt man die alkoholische, säurehaltige Lösung des Farbstoffs mit Zinkstaub, so tritt augenblicklich Entfärbung ein. Beim Stehen an der Luft färbt sich die filtrirte, farblose Flüssigkeit in kurzer Zeit roth und

[1]) Dabei hat uns Herr Dr. Bourguin, Assistent der biesigen medicinischen Klinik, freundlichst unterstützt.

das charakteristische Absorptionsband im Spectrum wird wieder sichtbar.

Urorosein zeichnet sich durch seine grosse Unbeständigkeit aus, weshalb es wohl auch bisher in pathologischen Harnen übersehen wurde. Uroroseïnhaltige Harne, welche nach Zusatz von Salzsäure sich schön rosa färben, erblassen schon bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Stunden und der Farbstoff verschwindet. Ebenso beim Verdampfen der wässrigen oder alkoholischen Lösung, wobei braune Harztropfen hinterbleiben. Auch durch Fäulniss wird es rasch zerstört.

Von den beiden genauer bekannten Farbstoffen des Harns, dem Urobilin und dem Indigblau, unterscheidet sich also unser neuer Farbstoff wesentlich. Auch von den bis jetzt in pathologischen Harnen aufgefundenen Farbstoffen ist er verschieden. Die Eigenschaften eines von C. Prat[1]) im Harne aufgefundenen rothen Farbstoffs, sowie die des vor Kurzem von Plósz[2]) beschriebenen sind durchaus von denen des Uroroseïns verschieden. Die grösste Aehnlichkeit dagegen hat das Uroroseïn mit den Rosanilinfarbstoffen. Fuchsin, das in stark verdünnten Lösungen die gleiche Nüance wie das Uroroseïn hat, giebt bekanntlich ebenfalls einen Absorptionsstreifen, der aber, wie wir uns überzeugt haben, ein wenig mehr nach dem Violett zu liegt. Käufliche Fuchsinsulfonsäure dagegen zeigt in alkoholischer Lösung einen Absorptionsstreifen, dessen Lage genau die gleiche, wie die des Uroroseïns ist. Es unterliegt aber keinem Zweifel, schon wenn man die grosse Unbeständigkeit des Uroroseïns berücksichtigt, dass die beiden Farbstoffe nicht identisch sind. Wir brauchen kaum hervorzuheben, dass die Patienten, in deren Harne wir das Uroroseïn fanden, keinen fuchsinhaltigen Wein getrunken hatten. Wie überhaupt irgend ein Einfluss der Ernährung auf die Uroroseïnbildung nicht zu ermitteln war. Manchmal verschwand es für einige Tage aus dem Harne ohne nachweisbaren Grund, worauf es wieder zum Vorschein kam.

Die Aehnlichkeit im chemischen Verhalten zwischen Uroroseïn und Rosanilin hat uns auch zu einer einfachen Methode, relativ concentrirtere Lösungen des Uroroseïns darzustellen, geführt. Das Verfahren ist folgendes: 1—3 Liter des uroroseïnhaltigen Harns werden auf dem Wasserbade in flachen Schalen rasch bis auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens verdunstet. Hierauf, wenn die Flüssigkeit

[1]) Gazette medicale de Paris 1878, S. 49.
[2]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 6, 504.



auf etwa 30° erkaltet ist, mit Salz- oder auch verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der roth gefärbte Harn mit entfetteter Wolle ausgefärbt. Um den Farbstoff auf der Faser zu fixiren, wird die salzsaure Harnlösung mit Natriumacetat im Ueberschusse versetzt. Die hierauf mit Wasser sorgfältig ausgewaschene Wolle wird an der Luft getrocknet und sodann mit absolutem Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt worden, auf dem Wasserbade gekocht. Der säurehaltige Alkohol entzieht der Wolle den Farbstoff, und so erhielten wir verhältnissmässig seine reinsten Lösungen; auch sind sie die haltbarsten, indem selbst nach Wochen, wenn auch die Lösung allmählich erblasste, der charakteristische Absorptionsstreifen im Spectrum noch sichtbar war.

Das Uroroseïn, das durch seine Unbeständigkeit an das „Sehroth“ erinnert, ist möglicher Weise auch nur ein Zersetzungsprodukt aus dem Eiweiss, im Darmcanale durch eine nicht besondes häufig vorkommende Spaltpilzspecies gebildet. Gelegentlich der Untersuchung: „Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas“ hat der Eine von uns eine aromatische, dem Aldehyd-Collidin isomere Base isolirt. Gautier, der diese Base bei der Fäulniss des Fischfleisches ebenfalls erhielt, betrachtet sie als das Ptomaïn von Selmi. Es kann sein, dass diese Base, durch Fäulniss im Darmcanale entstanden, die Muttersubstanz des Uroroseïns ist. Directe Fütterungsversuche mit dem Ptomain werden zeigen, inwiefern diese Vermuthung richtig ist. Auf alle Fälle lernen wir hier zu den Harnfarbstoffen, welche einerseits von der Galle, resp. Blutfarbstoff andererseits vom Indol und Skatol herrühren, noch einen dritten kennen, der in seinen Eigenschaften von ihnen ganz verschieden und am nächsten den Rosanilinfarben verwandt zu sein scheint. Zum Schlusse möchten wir die ausgezeichnete Eigenschaft des Amylalkohols, Farbstoffe aus dem Harn aufzunehmen, hervorheben. Nichts ist z. B. leichter, als das Urobilin durch Ansäuern des Harns, Schütteln mit Amylalkohol und nachherige spectroskopische Prüfung der amylalkoholischen Lösung nachzuweisen. Die meisten uroroseïnhaltigen Harne, mit Amylalkohol extrahirt, zeigen deshalb im Spectrum, ausser dem Streifen zwischen *D* und *E* noch den Urobilinstreifen. Wir haben so im ganz wasserhellen diabetischen Urin, nachdem er auf etwa ein Drittheil des ursprünglichen Volums verdunstet, sodann mit Salzsäure angesäuert und mit Amylalkohol extrahirt wurde, die Gegenwart des Urobilins nachweisen können.

Bern, October 1882.

Fig. 1.

90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1 2 4 6 8 12 24 48

Fig. 2.

60
54

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 261 ff.

Bern, October 1882.

Ueber Kyanäthin und daraus hervorgehende neue Basen;

von

Ernst von Meyer.

Zweite Abhandlung.

Meine vor zwei Jahren[1]) veröffentlichten Versuche über Kyanäthin und dessen Abkömmlinge haben zu dem Ergebniss geführt, dass das Kyanäthin, $C_9H_{15}N_3$, eins seiner Stickstoffatome loser gebunden enthält, als die beiden anderen, und haben es wahrscheinlich gemacht, dass eben dieses eine Stickstoffatom als Amid darin enthalten ist, welches durch Erhitzen des Kyanäthins mit Salzsäure leicht gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_9H_{13}N_2(NH_2)}_{\text{Kyanäthin}} + H_2O + HCl = H_4NCl + \underbrace{C_9H_{13}N_2OH.}_{\text{Oxybase}}$$

Dieses Produkt ist noch mit basischen Eigenschaften begabt; ich bezeichne dasselbe kurz als Oxybase.

Wie ich in der citirten ersten Abhandlung dargethan habe, entsteht aus dieser Oxybase durch Behandeln mit Fünffach-Chlorphosphor der nur mit schwach basischen Eigenschaften begabte chlorhaltige Körper von der Zusammensetzung: $C_9H_{13}N_2Cl$, und aus dieser mittelst alkoholischer Kalilauge die äthoxylirte Base: $C_9H_{13}N_2(OC_2H_5)$.

Diese Verbindungen, sowie jene Oxybase und das Kyanäthin selbst lassen sich als Derivate der ebenfalls schon dargestellten, und von mir Kyanconiin genannten einsäurigen Base von der Zusammensetzung: $C_9H_{14}N_2$ auffassen, und zwar als solche Derivate, welche an Stelle eines Wasserstoffatoms Chlor, resp. Aethoxyl, Hydroxyl und Amid enthalten (vergl. die erste Abhandlung S. 287).

Das von Beginn der Arbeit gesteckte Ziel: die Erforschung der chemischen Constitution des Kyanäthins habe ich unverrückt im Auge behalten, und ich glaube, durch die

---

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 261 ff.

vorliegenden Versuche der Lösung der Frage wieder um einige Schritte näher gekommen zu sein.

Zur Kenntniss des „Kyanconiins“: $C_9H_{14}N_2$.

Die Erwartung, dass es gelingen werde, in der, Kyanconiin genannten, giftigen Base Cyan nachzuweisen[1]), hat sich bislang nicht erfüllt; über ihre chemische Constitution geben die folgenden Beobachtungen noch keinen unmittelbaren Aufschluss.

Das Kyanconiin ist in völlig reinem Zustande ein farbloses Oel von circa 0,93 spec. Gew., bei 204°—205° siedend. Bezüglich seiner Bereitung ist dem früher Gesagten Nichts hinzuzufügen. Man gewinnt aus 200 Grm. Oxybase (mittelst Fünffach-Chlorphosphor etc.) 40—50 Grm. Kyanconiin.

Charakteristisch ist sein Verhalten zu Quecksilberchlorid; vermischt man die mässig concentrirten wässrigen Lösungen beider, so scheidet sich, nach voraufgehender Trübung, ein Doppelsalz in schönen, weissen Nadeln aus, welche, abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung: $HgCl_2 . C_9H_{14}N_2 + \frac{1}{2}H_2O$ haben.

0,5435 Grm., mit H_2S zersetzt, lieferten 0,295 Grm. HgS = 0,2543 Grm. Hg = 46,8 pCt.

0,3702 Grm. Subst. gaben 0,2345 Grm. AgCl + 0,0035 Grm. Ag = 0,05921 Grm. Cl = 16,0 pCt.

0,2506 Grm. gaben 0,162 Grm. AgCl + 0,003 Grm. Ag = 0,041 Grm. Cl = 16,4 pCt.

0,2106 Grm. lieferten 12,2 Ccm. N bei 18° und 748 Mm. Druck, entsprechend 0,013865 Grm. N = 6,54 pCt.

	Berechnet.	Gefunden.	
Hg	46,5	46,8	
Cl	16,5	16,0	16,4
N	6,5	6,54	

In Folge der geringen Löslichkeit und der charakteristischen Form dieser Doppelverbindung lassen sich kleine Mengen Kyanconiin mittelst Quecksilberchlorids nachweisen. Von Alkohol, sowie von Aether wird die Verbindung leicht gelöst; sie schmilzt gegen 90°.

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 22, 286.

Einfache Salze des Kyanconiins in reinem Zustande zu gewinnen, ist mir nicht gelungen. — Mit Jodäthyl verbindet sich Kyanconiin zum Theil, wenn man beide auf 160° (einige Stunden lang) erhitzt, und zwar treten gleiche Moleküle derselben zusammen, wie sich aus der Zusammensetzung des Platinchloriddoppelsalzes des Aethylkyanconiins ergiebt. Die freie, äthylirte Base habe ich nicht erhalten können. Das stark gefärbte Produkt wurde in Wasser gelöst, das Filtrat mit Chlorsilber digerirt, und die Flüssigkeit, mit Platinchlorid versetzt, zur Krystallisation eingedampft; das Doppelsalz scheidet sich in schön gelben, zugespitzten Prismen aus, ist in Wasser ziemlich, in Alkohol kaum löslich. Seiner Zusammensetzung entspricht die Formel:

$$[C_9H_{13}(C_2H_5)N_2HCl]_2 . PtCl_4.$$

0,4282 Grm. gaben, geglüht, 0,109 Grm. Pt = 25,45 pCt.

0,413 Grm. lieferten 0,1041 Grm. Pt = 25,2 pCt.

0,6898 Grm. gaben 0,8736 Grm. CO_2 = 0,2383 Grm. C = 34,5 pCt. und 0,3053 Grm. H_2O = 0,0339 Grm. H = 4,92 pCt.

	Berechnet.	Gefunden.	
Pt	25,4	25,45	25,20
C	34,5	34,50	
H	4,9	4,92	

Acetylchlorid wirkt auf Kyanconiin lebhaft ein; aus der bräunlichen Flüssigkeit scheidet sich während des Erkaltens eine, in schönen Nadeln krystallisirende Verbindung ab, welche sich leicht zersetzt; wahrscheinlich ist sie durch Vereinigung gleicher Moleküle der Componenten gebildet: $C_9H_{14}N_2 . CH_3COCl$ (0,433 Grm. derselben gaben 0,064 Grm. Cl = 14,8 pCt.; berechnet 15,5 pCt.).

Bromwasser erzeugt in der wässrigen Lösung von Kyanconiin eine milchige Trübung, welche bei weiterem Zusatz von Brom sich in ein gelbes Oel umwandelt; letzteres erstarrt allmählich. Diese krystallinische Verbindung, ein sehr unbeständiges Polybromid, giebt beim Stehen an der Luft etwas Brom ab, und wird dabei zu einem Oel, welches nach einiger Zeit wieder zu gelblichen Krystallen erstarrt. Das ursprüngliche krystallinische Produkt enthält vermuthlich 3 At. Brom auf 1 Mol. der Base ($C_9H_{14}N_2 . HBr . Br_2$?

0,454 Grm. gaben 0,276 Grm. Br = 60,8 pCt. Br, berechn. 61,35 pCt.). Ammoniak setzt daraus das Kyanconiin in Freiheit. — Das durch freiwillige Zersetzung resultirende krystallinische Produkt liefert, mit Ammoniak zerlegt, ein in Wasser wenig lösliches, bromhaltiges Oel, vielleicht Bromkyanconiin, $C_9H_{13}BrN_2$, dessen Bromwasserstoffverbindung das Zersetzungsprodukt ist (aus 0,680 Grm. des letzteren erhielt ich 0,342 Grm. Br = 50,3 pCt. Bromwasserstoff-Bromkyanconiin enthält 51,5 pCt. Br).

Ueber die Entstehung des Kyanconiins aus „Chlorkyanconiin"[1]) geben die nachfolgenden Versuche einigen Aufschluss:

Durch Behandeln des letzteren mit Zink und Salzsäure wird das früher (Bd. 22, S. 281) ausführlich beschriebene Zinkchloriddoppelsalz gebildet. Dasselbe ist nicht die Verbindung von salzsaurem Kyanconiin mit Chlorzink, enthält auch nicht, wie ich vermuthet hatte, ein Gemenge dieser Verbindung und einer wasserstoffreicheren, sondern ist durch Vereinigung von Chlorzink mit dem salzsauren Salz der noch nicht isolirten, 1 At. Wasserstoff mehr als Kyanconiin enthaltenden Base entstanden. Oxydationsmittel (z. B. Fehling'sche Lösung) entziehen derselben Wasserstoff und erzeugen Kyanconiin. Die früher (a. a. O.) erhaltenen analytischen Daten stimmen gut auf ein Doppelsalz von der Zusammensetzung:

$$ZnCl_2 . C_{18}H_{30}N_4 . 2HCl$$

(vergl. weiter unten).

Dieses Doppelsalz lässt sich auch aus dem Kyanconiin durch Einwirkung von Zink auf dessen salzsaure Lösung gewinnen; der hierbei nascirende Wasserstoff wird vom Kyanconiin aufgenommen.

Dampft man dagegen die mit Chlorzink vermischte salzsaure Lösung von Kyanconiin ein, so erhält man kein krystallisirendes Salz; die letztere Flüssigkeit wirkt nicht reducirend auf Fehling'sche Lösung ein. Die Lösung des auf obige Weise gewonnenen Zinkdoppelsalzes scheidet hingegen daraus Kupferoxydul ab.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 280 ff.

Folgende Analysen, welche von, aus gereinigtem Chlorkyanäthin dargestelltem Zink-Doppelsalz ausgeführt worden sind, leiten zu der durch die Formel: $ZnCl_2 . C_{18}H_{30}N_4(HCl)_2$ ausgedrückten Zusammensetzung:

0,576 Grm. des bei 115° getrockneten Salzes gaben 0,6322 Grm. AgCl + 0,0082 Grm. Ag = 0,1591 Grm. Cl = 27,65 pCt.

0,3185 Grm. gaben 0,4847 Grm. CO_2 = 0,1322 Grm. C = 42,16 und 0,188 Grm. H_2O = 0,0209 Grm. H = 6,6 pCt.

0,3743 Grm. lieferten 36,5 Ccm. N bei 24° und 756 Mm. Druck entsprechend 0,040708 Grm. N = 10,9 pCt.

In der folgenden Zusammenstellung sind auch die früher erhaltenen analytischen Werthe zur Vergleichung mitgetheilt.

Berechnet.		Gefunden.			
			Frühere Analysen.		
Zn	12,75	—	12,87	12,78	—
Cl_4	27,80	27,65	27,60	27,85	—
C_{18}	42,25	42,16	—	—	41,8
H_{32}	6,25	6,60	—	—	6,5
N_4	10,95	10,90	—	—	11,18
	100,00				

Die Oxydation der in dem obigen Doppelsalz enthaltenen Base zu Kyanconiin wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_{18}H_{30}N_4 + O = H_2O + 2C_9H_{14}N_2.$$

Dient zum Oxydiren ammoniakalische Silberlösung, so wird ein Mol. Silberoxyd reducirt, und Silber in einer, der obigen Gleichung fast genau entsprechenden Menge, nämlich 2 At. Silber auf 1 Mol. des Doppelsalzes, abgeschieden, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

0,413 Grm. des Doppelsalzes, mit ammoniakalischer Silberlösung gelinde erwärmt, schieden daraus 0,1727 Grm. Ag ab = 41,8 pCt. des Salzes.

0,2573 Grm. ergaben Abscheidung von 0,107 Grm. Ag = 41,6 pCt.

Die berechnete Ausscheidung beträgt 42,2 pCt. Ag (Ag_2 auf $ZnCl_2 . C_{18}H_{30}N_4(HCl)_2$).

Der Versuch, die Base des Zinkdoppelsalzes aus seiner, mit Natronlauge versetzten Lösung durch Ausschütteln mit Aether zu isoliren, gab kein günstiges Resultat; der ölige

(etwas dickflüssige) Rückstand der Aetherlösung lieferte beim Destilliren unter theilweiser Zersetzung Kyanconiin.[1])

Studien über das chemische Verhalten des Kyanäthins und der Oxybase ($C_9H_{14}N_2O$).

Einwirkung von salpetriger Säure auf Kyanäthin.

Frühere Versuche[2]), aus dem Kyanäthin mittelst salpetriger Säure Stickstoff zu eliminiren, waren erfolglos. Wird aber in eine Lösung der Base in Eisessig Salpetrigsäuregas eingeleitet, so erfolgt unter Erwärmen reichliche Entwicklung von Stickstoff, welche so lange anhält, bis alles Kyanäthin zersetzt ist. Das Produkt dieser Reaction ist dieselbe sauerstoffhaltige Base, welche durch Erhitzen des Kyanäthins mit Salzsäure entsteht. Man darf annehmen, dass an Stelle von Amid des letzteren Hydroxyl eintritt, gemäss folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_9H_{13}N_2(NH_2)}_{\text{Kyanäthin}} + NOOH = N_2 + H_2O + \underbrace{C_9H_{13}N_2(OH)}_{\text{Oxybase}}.$$

Zur Gewinnung der Oxybase wird das Produkt nach Verdünnen mit Wasser einige Zeit gekocht, sodann durch Neutralisiren mit Ammoniak die Base gefällt. Einmal aus Wasser umkrystallisirt, bildet dieselbe gekreuzte Nadeln, welche gegen 155° schmelzen (der Schmelzpunkt der auf andere Weise dargestellten Base wurde gleich 156° gefunden). Das Verhalten derselben zu Silberlösung und eine Bestimmung ihres Gehaltes an Stickstoff lassen kaum einen Zweifel an ihrer Identität mit dem „Oxykyanconiin."

0,267 Grm. lieferten 37,6 Ccm. N bei 13,5° und 767 Mm. Druck, entsprechend 0,04474 Grm. N = 16,75 pCt.; berechn. 16,85 pCt.

---

[1]) Ein Theil der im Doppelsalz enthaltenen Base geht nach Zersetzung desselben mit Natronlauge, mit Zinkoxydhydrat eine krystallinische Verbindung ein, deren Zusammensetzung, nach langem Verweilen über Schwefelsäure, durch die Formel: $2\,Zn(OH)_2 . C_{18}H_{30}N_4$ ausgedrückt werden kann.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] 22, 267.

Einwirkung von Jodmethyl auf Kyanäthin.

Methylkyanäthin.

Mit der Annahme, dass im Kyanäthin Amid enthalten sei, scheint meine schon früher[1]) gemachte Beobachtung, wonach nur ein Wasserstoffatom desselben durch Aethyl vertretbar sei, nicht im Einklange zu stehen. Durch folgende Versuche wird indess jene Beobachtung in vollem Umfange bestätigt.

Jodmethyl verbindet sich, wenn im Ueberschuss mit Kyanäthin stark (auf 160°) erhitzt, mit letzterem zu jodwasserstoffsaurem Methylkyanäthin, neben welchem jodwasserstoffsaures Kyanäthin und, wie es scheint, ein Superjodid des letzteren entstehen. Um das Methylkyanäthin zu isoliren, wird das bräunlich gefärbte krystallinische Produkt nach Verdunsten des Jodmethyls in warmem Wasser gelöst; beim Erkalten scheiden sich dunkelrothe feine Nadeln eines Superjodids aus (wahrscheinlich von der Zusammensetzung: $C_9H_{15}N_3 . HJ . J_2$, welche Verbindung 69,65 pCt. Jod enthält; gefunden wurden 69,72 pCt.). Das Filtrat wird unter gelindem Erwärmen mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt; die stark alkalische Lösung enthält wesentlich nur Methylkyanäthin. Seine durch Schütteln mit Aether erhaltene Lösung wird mit Kalk getrocknet und dann verdunstet. Das zurückbleibende Oel unterwirft man der Destillation und gewinnt so das zwischen 255° und 258° übergehende Methylkyanäthin, welches in der Vorlage zu schönen, den Eisblumen ähnlichen Krystallen erstarrt.

Das Methylkyanäthin hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}N_3 = C_9H_{14}(CH_3)N_3$ (s. Analyse); es schmilzt gegen 74°, destillirt unzersetzt zwischen 257° und 258°. In Wasser löst es sich reichlich mit stark alkalischer Reaction; eine kalt gesättigte Lösung trübt sich schon in gelinder Wärme unter Abscheidung öligen Methylkyanäthins, welches durch stärkeres Erhitzen sich in grossen Oeltropfen auf der Oberfläche sammelt. In der Wärme besitzt dasselbe einen eigenthüm-

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 266.

lich alkalischen Geruch. Seine Löslichkeit in Wasser steht im auffallenden Gegensatz zu der des schwer löslichen Kyanäthins, dessen Methylderivat es ist. Wahrscheinlich enthält die wässrige Lösung der Base ein Hydrat derselben. Das Methylkyanäthin besitzt in der That starke Verwandtschaft zum Wasser. Diese Eigenschaft, sowie seine Neigung, Kohlensäure aus der Luft begierig anzuziehen, müssen bei der Aufbewahrung und der Analyse der Base berücksichtigt werden.

0,1142 Grm. derselben lieferten 21,6 Ccm. N bei 7,5° und 776 Mm. Druck, entsprechend 0,0266 Grm. N = 23,33 pCt.; das Methylkyanäthin: $C_9H_{14}(CH_3)N_3$ enthält 23,46 pCt. N.

Bemerkenswerth sind die physiologischen Wirkungen des Methylkyanäthins, welche Hr. Dr. Walton im hiesigen physiologischen Institut des Herrn Prof. Ludwig untersucht, und über welche derselbe in Schmiedeberg's Archiv ausführlich berichtet[1]) hat. In kleinen Dosen (0,02—0,04 Grm.) in den Darm eines Kaninchens eingeführt, bewirkt die Base heftige Krämpfe, welche durch Erregung der Gehirnzellen verursacht werden. Chloral, Chloroform, Morphin heben die Wirkung des Giftes auf.

Das Methylkyanäthin treibt als starke Base Ammoniak aus seinen Salzen aus; es fällt aus vielen Metallsalzen die Oxydhydrate. Alkalien scheiden es aus seinen Salzen ab. Mit einigen Metallsalzen geht es Doppelverbindungen ein, z. B. mit Quecksilberchlorid, welches, einer wässrigen Lösung der Base zugefügt, eine starke voluminöse, weisse Fällung hervorruft, ferner mit salpetersaurem Silber; der durch letzteres erzeugte Niederschlag löst sich in viel heissem Wasser und scheidet sich daraus in verwachsenen Blättchen wieder ab. Seine Zusammensetzung correspondirt der des Doppelsalzes von Kyanäthin und salpetersaurem Silber[2]), sie wird durch die Formel:

$$[C_9H_{14}(CH_3)N_3]_2 . AgONO_2$$

ausgedrückt. Beim Trocknen färbt sich die Verbindung unter geringer Zersetzung.

---

[1]) Arch. Pathol. u. Pharmakol. 15, 419.

[2]) Dies. Journ. [2] 22, 265.



. 0,3431 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0708 Grm. Ag = 20,63 pCt. Ag, berechn. 20,5 pCt.

0,2092 Grm. lieferten 31 Ccm. N bei 7° und 775 Mm. Druck, entsprechend 0,03835 Grm. N = 18,4 pCt. N, berechn. 18,56 pCt.

Die mit Platinchlorid vermischte salzsaure Lösung des Methylkyanäthins scheidet, genügend concentrirt, ein in schönen gelben, schief rhombischen Prismen krystallisirendes Doppelsalz von der Zusammensetzung:

$$(C_9H_{14}(CH_3)N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$$

aus; dasselbe ist in Alkohol, wie in Wasser ziemlich löslich.

0,2847 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben geglüht 0,073 Grm. Pt = 25,6 pCt.

0,3594 Grm. lieferten 0,0923 Grm. Pt = 25,7 pCt.

Das Salz obiger Zusammensetzung enthält 25,4 pCt. Pt.

Kurz erwähnt sei hier das Aethylkyanäthin, $C_9H_{14}(C_2H_5)N_3$, dessen Platinchlorid-Doppelsalz früher[1]) beschrieben worden ist. Seine Darstellung geschieht mittelst Jodäthyls genau, wie die des Methylderivates. Durch Fractioniren gewinnt man das Aethylkyanäthin als ein zwischen 259°—261° übergehendes, in der Kälte schnell erstarrendes Oel; die harten Krystalle schmelzen bei etwa 45°. Hinsichtlich seiner Löslichkeit und seines Verhaltens zu Metallsalzen entspricht dasselbe auf das Genaueste dem Methylkyanäthin.

0,3451 Grm. der Base lieferten 62 Ccm. N bei 8° und 763 Mm. Druck, entsprechend 0,07519 Grm. N = 21,8 pCt. (berechn. 21,76 pCt.).

Ueber die Function des Methyls im Methylkyanäthin giebt des letzteren Verhalten gegen Salzsäure Aufschluss. Durch Erhitzen damit (im Rohr auf 180°) erfährt dasselbe glatte Zersetzung in Methylamin und in dieselbe „Oxybase", welche auf gleiche Weise aus Kyanäthin (neben Ammoniak) hervorgeht. Die auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampfte saure Lösung scheidet, mit Natronlauge neutralisirt, die Oxybase: $C_9H_{14}N_2O$ aus; das Filtrat liefert sodann beim Erhitzen mit überschüssigem Natron Methylamin, welches in Salzsäure geleitet und mit Platinchlorid verbunden wurde.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 266.

0,2826 Grm. des schön krystallisirten Platinsalzes gaben geglüht 0,1176 Grm. Pt = 41,26 pCt. Pt. Das salzsaure Methylamin-Platinchlorid: $\left(\begin{matrix} CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl\Big)_2 . PtCl_4$ enthält 41,3 pCt. Pt. — 0,2917 Grm. einer anderen Probe lieferten 0,1195 Grm. Pt = 41,0 pCt.

Die auf obige Weise erhaltene „Oxybase" besass die Schmelztemperatur 155° und enthielt 17,1 pCt. Stickstoff (berechn. 16,85 pCt.).

0,179 Grm. der Substanz lieferten 25,7 Ccm. N bei 10° und 756 Mm. Druck, entsprechend 0,030608 Grm. N = 17,1 pCt.

Aus der Zersetzung des Methylkyanäthins in Methylamin und die Oxybase ist zu folgern, dass in dem ersten Methylamid: $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$ ebenso fungirt, wie Amid im Kyanäthin.

$$\underbrace{C_9H_{13}N_2(NH_2)}_{\text{Kyanäthin}} \qquad \underbrace{C_9H_{13}N_2(NHCH_3)}_{\text{Methylkyanäthin.}}$$

Der eben beschriebene Process der Einwirkung von Salzsäure auf Methylkyanäthin lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_9H_{13}N_2(NHCH_3) + H_2O + HCl = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl + \underbrace{C_9H_{13}N_2(OH)}_{\text{Oxybase}}.$$

Von salpetriger Säure wird Methylkyanäthin unter denselben Bedingungen, unter welchen Kyanäthin in die Oxybase übergeht (s. S. 342), gar nicht angegriffen.

Die Beobachtung, dass nur ein Atom mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffs des Kyanäthins durch Methyl (oder Aethyl) ersetzbar ist, drängt Zweifel auf an der Richtigkeit der Auffassung, dass im Kyanäthin Amid fungire, in welches das Methyl eintritt. Die scheinbar einfachere Annahme, dass nicht Amid, sondern Imid (NH) darin enthalten sei, und dass dem entsprechend in der Oxybase Sauerstoff an Stelle des Imids fungire, steht mit den früher gemachten Beobachtungen im Widerspruch.

Denn der einfache Uebergang des aus der Oxybase mittelst Fünffach-Chlorphosphor entstehenden Chlorkyanconiins,

$C_9H_{13}N_2Cl$, in diese Oxybase durch Umwandlung desselben in die Aethoxylverbindung: $C_9H_{13}N_2O{\cdot}C_2H_5$ und Zersetzung dieser mit Salzsäure, lässt sich mit obiger Auffassung nicht wohl vereinigen; durch diese Processe wird nämlich Hydroxyl an Stelle des Chlors eingeführt; das so aus dem Chlorkyanconiin hervorgehende Oxykyanconiin: $C_9H_{13}N_2(OH)$ ist isomer mit einer Base, welche Sauerstoff an Stelle von Imid enthält: $C_9H_{14}N_2(O)''$. Die Möglichkeit einer Umsetzung des Oxykyanconiins in eine solche isomere Base ist freilich nicht ausgeschlossen.

Für die Annahme, dass die „Oxybase" Hydroxyl enthält, spricht ferner die leichte Umwandlung des „Chlorkyanconiins" in jene durch Einwirkung von Schwefelsäure.

Vermischt man letzteres, welches durch Destillation mit Wasserdampf als farbloses Oel gewonnen wird, mit gewöhnlicher Schwefelsäure, so löst es sich unter starker Erwärmung und heftiger Entwicklung von Salzsäure auf; die einige Zeit erhitzte, dann mit Wasser verdünnte Lösung scheidet durch Zusatz von Ammoniak einen Brei weisser Krystalle ab, welche sich chlorhaltig erweisen, und deren Schmelztemperaturen zwischen 130° und 150° variiren; der Gehalt derselben an Chlor ist um so grösser, je concentrirter[1]) die angewandte Schwefelsäure war. Durch Behandeln des Produkts mit wenig Zink in salzsaurer Lösung wird das Chlor daraus entfernt, und man erhält nun nach Zusatz von Ammoniak die charakteristischen Krystalle der Oxybase (Schmelzpunkt 156°).

Die obigen Beobachtungen und Erwägungen unterstützen die Annahme, dass im Kyanäthin Amid, in der Oxybase Hydroxyl (an dessen Stelle) fungirt. — Die folgenden Versuche liefern einen Anhalt zur Beurtheilung der Function eines Stickstoffatoms der Oxybase, und damit eines zweiten Atoms Stickstoff im Kyanäthin.

---

[1]) Wendet man statt wasserhaltiger Schwefelsäure rauchende an, so löst sich das Chlorkyanconiin unter Erwärmen, aber ohne dass Salzsäure reichlich entbunden wird; durch Zufügen von Wasser entwickelt sich diese sofort.

Einwirkung von Jodalkylen und von Aethylenbromid auf die Oxybase.

Gleich dem Kyanäthin ist die Oxybase, $C_9H_{14}N_2O$, fähig, Wasserstoff, aber ebenfalls nur ein Atom, gegen Alkyle auszutauschen. Das Methyl-, sowie das Aethyl-Derivat der Oxybase verdienen ausführlicher beschrieben zu werden.

Methylirte Oxybase.

Das Produkt der Einwirkung von Jodmethyl (2,5 Thln.) auf die Oxybase (1 Thl.) bei 150° ist (nach Verjagen des überschüssigen Jodmethyls) eine schwach gefärbte Krystallmasse, wesentlich aus jodwasserstoffsaurer Methyl-Oxybase bestehend: $C_9H_{14}N_2O + CH_3J = C_9H_{13}(CH_3)N_2O . HJ$. Letzteres Salz erhält man durch Waschen des Rohproduktes mit kaltem Alkohol in blendend weissen Krystallen.

0,2546 Grm. des bei 60° getrockneten Jodürs enthielten 0,1049 Grm. J = 41,2 pCt., berechn. 41,13 pCt. Jod.

Die wässrige, zuvor filtrirte Lösung des Rohprodukts scheidet auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge das entstandene Methylderivat: $C_9H_{13}(CH_3)N_2O$ als Brei verfilzter Nadeln aus. Man schüttelt die gesammte Flüssigkeit nebst Krystallen mit Aether aus, trocknet diesen mit Kalk, filtrirt und erhält nach Verjagen des Aethers die Methyl-Oxybase in schneeweissen, lockeren Nadeln von 76,5° Schmelztemperatur; man gewinnt davon ca. 80 pCt. der angewandten Oxybase. Die neue Base destillirt ohne Zersetzung bei 275° bis 276°, und erstarrt in der Vorlage zu schön strahliger Krystallmasse. Von Wasser wird die Base sehr reichlich gelöst (1 Thl. derselben erfordert circa 12—13 Thle. Wasser von 18°). Durch geringe Temperaturerhöhung trübt sich die kalt gesättigte Lösung milchig; bei stärkerem Erhitzen scheidet sich der grösste Theil der Base als Oel aus; sie ist mit Wasserdämpfen merklich flüchtig. Die Reaction der wässrigen Lösung ist sehr schwach alkalisch, ihr Geschmack intensiv bitter; die Base scheint nur wenig giftig zu sein. Sie ist einsäurig, wie die Zusammensetzung ihres jodwasserstoffsauren Salzes und der Platinchloridverbindung (s. folg. S.)

erkennen lässt. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel: $C_9H_{13}(CH_3)N_2O$ ausgedrückt:

0,2614 Grm. der bei 60° getrockneten Substanz lieferten 34,6 Ccm. N bei 13° und 760 Mm. Druck, entsprechend 0,040897 Grm. N = 15,65 pCt., berechnet 15,55 pCt.

0,2443 Grm. gaben 32,4 Ccm. N bei 13° und 757 Mm. Druck, entsprechend 0,038135 Grm. N = 15,6 pCt. N.

Das Platinchlorid-Doppelsalz der Base:

$$(C_9H_{13}(CH_3)N_2O . HCl)_2 . PtCl_4$$

gewinnt man durch genügendes Eindunsten der salzsauren Lösung in schönen gelben, rhombischen Prismen.

0,3218 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0814 Grm. Pt = 25,28 pCt.; berechn. 25,33 pCt.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Methyl-Oxybase zu Quecksilberchlorid. Vermengt man die mässig concentrirten, wässrigen Lösungen beider, so scheidet sich, je nach der Concentration, sofort oder nach dem Umrühren ein in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Doppelsalz aus. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure hatte es folgende Zusammensetzung:

0,4387 Grm. Substanz, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, gaben 0,2215 HgS = 0,191 Grm. Hg = 43,5 pCt. Das Filtrat lieferte mit salpetersaurem Silber etc. 0,2557 Grm. AgCl und 0,0146 Grm. Ag, entsprechend 0,06805 Grm. Cl = 15,5 pCt. Cl.

Danach enthält die Verbindung ihre Componenten nach gleichen Molekülen und $^1/_2$ Mol. Wasser:

$$HgCl_2 . C_9H_{13}(CH_3)N_2O + {}^1/_2 H_2O,$$

welcher Zusammensetzung folgende Werthe entsprechen: 43,48 pCt. Hg und 15,43 pCt. Cl.

Bemerkenswerth ist die Schwer- resp. Unlöslichkeit der methylirten Oxybase in den fixen Alkalien; eine wässrige Lösung derselben wird durch genügend starke Natronlauge gefällt. Hierdurch unterscheidet sich die Base sehr wesentlich von der Oxybase, deren Methylderivat sie ist (über diesen Punkt vergl. weiter unten).

Fünffach-Chlorphosphor greift die Methyl-Oxybase schwieriger an, als die Oxybase; die Produkte der, wie es scheint, complicirten Reaction sind noch nicht untersucht.

Aethylirte Oxybase: $C_9H_{13}(C_2H_5)N_2O$.

Diese, durch Erhitzen der Oxybase mit Jod- (oder Brom-) äthyl auf 160° und durch Zersetzen des Produktes mit Natronlauge analog der Methyl-Oxybase dargestellte Verbindung krystallisirt schwieriger, als letztere, da sie aus ihren Lösungen in Folge ihres niederen Schmelzpunktes meist als Oel abgeschieden wird. Durch Destillation lässt sie sich rein gewinnen; sie siedet zwischen 267° und 268° ohne Zersetzung und geht dabei als Oel über, welches in der Vorlage allmählich zu schönen Krystallen erstarrt; letztere schmelzen bei 43°. Hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser, der Abscheidung durch Erwärmen, ihrer Unlöslichkeit in Alkalien u. s. w. verhält sich die Aethyl-Oxybase dem Methylderivat sehr ähnlich. Ihre oben formulirte Zusammensetzung ergab sich aus folgenden Analysen:

0,399 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,9847 Grm. CO_2 = 0,2686 Grm. C = 67,32 pCt. und 0,3347 Grm. H_2O = 0,0372 Grm. H = 9,33 pCt. H.

0,1505 Grm. lieferten 19,0 Ccm. N bei 20° und 761,5 Mm. Druck, entsprechend 0,02177 Grm. N = 14,46 pCt.

0,496 Grm. lieferten 63,0 Ccm. N bei 22° und 761 Mm. Druck = 0,071467 Grm. N = 14,41 pCt.

Formel.		Berechnet.	Gefunden.		
C_{11}	132	68,0	67,32	—	—
H_{18}	18	9,3	9,33	—	—
N_2	28	14,43	—	14,46	14,41
O	16	8,27	—	—	—
	194	100,00			

Die Base ist isomer mit dem früher[1]) beschriebenen „Oxyäthylkyanconiin“, welches zu jener etwa in nämlicher Beziehung steht, wie das Amidophenetol: $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\NH_2\end{cases}$ zu dem Aethylamidophenol: $C_6H_4\begin{cases}OH\\NHC_2H_5\end{cases}$.

Das Platinchlorid-Doppelsalz der Aethyl-Oxybase:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 277.

$(C_9H_{13}(C_2H_5)N_2O.HCl)_2.PtCl_4$ krystallisirt in schön orangegelben Tafeln.

0,2117 Grm. desselben hinterliessen, geglüht, 0,0516 Grm. Pt = 24,37 pCt., berechn. 24,64 pCt. Pt.

0,4506 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,542 Grm. CO_2 = 0,148 Grm. C = 32,85 pCt. C und 0,204 Grm. H_2O = 0,02266 Grm. H = 5,02 pCt. H; berechn. 33,08 pCt. C und 4,8 pCt. H.

Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich die Aethyl-Oxybase zu einem Doppelsalz, welches beim Vermischen der wässerigen Lösungen beider in Aggregaten glänzender feiner Nadeln ausgeschieden wird; es ist der analogen Verbindung der methylirten Base (S. 349) sehr ähnlich, auch entsprechend zusammengesetzt, nämlich nach der Formel:

$$HgCl_2.C_9H_{13}(C_2H_5)N_2O + {}^1/_2 H_2O.$$

0,4732 Grm. lieferten 0,2305 Grm. HgS = 0,1988 Grm. Hg = 42,03 pCt. (berechn. 42,2) und 0,2847 Grm. AgCl + 0,003 Grm. Ag, entsprechend 0,0714 Grm. Cl = 15,1 pCt. (berechn. 15,0 pCt.).

Die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf die Aethyl-Oxybase ist noch nicht näher untersucht.

Von dem isomeren Oxyäthylkyanconiin unterscheidet sich die äthylirte Oxybase sehr wesentlich durch ihr Verhalten gegen Salzsäure, durch welche sie keine Zersetzung erfährt, während jenes, wie früher[1]) mitgetheilt, damit in Chloräthyl und die Oxybase zerlegt wird.

Aethylenderivat der Oxybase: $(C_9H_{13}N_2O)_2C_2H_4$.

Wie Jodmethyl (resp. Jodäthyl), so vereinigt sich auch Aethylenbromid mit der Oxybase; zwei Mol. der letzteren treten dabei mit einem Mol. des Bromids zusammen:

$$2C_9H_{14}N_2O + C_2H_4Br_2 = [(C_9H_{13}N_2O)_2C_2H_4].(HBr)_2.$$

Das durch dreistündiges Erhitzen von 1 Thl. Oxybase und 3—4 Thln. Aethylenbromid auf 170⁰ entstehende, dunkel gefärbte Produkt wird nach Verjagen des überschüssigen Bromids mit kaltem Alkohol digerirt; die zurückbleibenden Krystalle löst man in Wasser und fällt die neue Base mit Ammoniak; durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Fällen

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 279.

mit Ammoniak gewinnt man dieselbe rein. Sie scheidet sich in sternförmig angeordneten Nädelchen aus, schmilzt bei 153,5°, ist in Wasser ausserordentlich schwer löslich (1 Thl. in etwa 10200 Thln. Wasser von 24°); hierdurch unterscheidet sie sich sehr beträchtlich von der Methyl- (und Aethyl-)Oxybase. Ihre oben angegebene Zusammensetzung ergiebt sich aus folgender Stickstoffbestimmung, sowie aus der Analyse ihres Platindoppelsalzes.

0,2553 Grm. Substanz (bei 110° getrockn.) gaben 35,0 Ccm. N bei 23° und 760 Mm. Druck, entsprechend 0,03945 Grm. N = 15,47 pCt., berechnet 15,6 pCt.

Das Platinchloriddoppelsalz der Aethylen-Oxybase von der Zusammensetzung: $(C_9H_{13}N_2O)_2C_2H_4.(HCl)_2.PtCl_4$ krystallisirt in schönen (monoklinen?) Prismen, ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

0,4477 Grm. desselben (bei 110° getrockn.) gaben 0,113 Grm. Pt = 25,2 pCt.

0,3686 Grm. lieferten verbrannt 0,4182 Grm. CO_2 = 0,114 pCt. C = 31,0 pCt. und 0,1492 Grm. H_2O = 0,01658 Grm. H = 4,48 pCt. C.

	Berechnet.	Gefunden.
Pt	25,38	25,20
C	31,25	31,00
H	4,20	4,48

Die oben mitgetheilte Beobachtung, dass das Methyl- und das Aethylderivat der Oxybase, im Gegensatz zu dieser in wässrigen Alkalien unlöslich sind, lässt vermuthen, dass das Wasserstoffatom der Oxybase, welches dieser die Fähigkeit ertheilt, in Alkalien sich zu lösen, in jenen Alkylderivaten durch Methyl (resp. Aethyl) vertreten ist. Auch die Unfähigkeit der Methyl- (und Aethyl-)Oxybase, eine Silberverbindung (durch Substitution eines Atoms Wasserstoff mittelst Silber) zu bilden, führt zu obigem Schluss.

Welches Wasserstoffatom der Oxybase wird nun durch Silber etc. vertreten? Wenn es das des Hydroxyls ist, so hat man zu erwarten, dass durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Silberverbindung oder auf die alkalische Lösung der Oxybase das Aethoxylderivat: $C_9H_{13}N_2(OC_2H_5)$ entsteht, (dasselbe, welches durch Behandeln des Chlorkyanconiins mit

alkoholischem Kali gebildet wird)[1]), wie aus folgender Gleichung erhellt:

$$C_9H_{18}N_2OK + C_2H_5J = KJ + C_9H_{18}N_2OC_2H_5.$$

Diese Aethoxylverbindung entsteht aber unter obiger Bedingung nicht oder nur in geringen Mengen, vielmehr bildet sich, als Hauptprodukt, die oben beschriebene äthylirte Oxybase. Glatter als Jodäthyl wirkt Jodmethyl auf die alkoholisch-alkalische Lösung der Oxybase ein und verwandelt diese in ihr Methylderivat.

Man digerirt 5 Grm. Oxybase mit alkoholischem Kali und überschüssigem Jodmethyl im Wasserbade, dampft die neutral gewordene Lösung mit dem Jodkalium zur Trockne und löst den Rückstand in Wasser. Dass derselbe fast vollständig aufgenommen wird, spricht für die Abwesenheit merklicher Mengen der Methoxylverbindung, welche analog der Aethoxylverbindung in Wasser kaum löslich ist.[2]) Durch Zusatz von starker Kalilauge wird die methylirte Oxybase in Nadeln abgeschieden; mit Aether ausgeschüttelt und der Destillation unterworfen, ging dieselbe zwischen 271° und 276° über; der Siedepunkt der reinen Base liegt bei 275° bis 276°. Die Schmelztemperatur des schön krystallisirten Destillats wurde gleich 76° gefunden (die der reinen Base = 76,5°). In wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid zusammengebracht, gab das Produkt die charakteristische Doppelverbindung (S. 349). Ein der Base anhaftender, fremdartiger, doch schwacher Geruch deutete auf eine geringfügige Verunreinigung. Die folgenden Analysen führen zu Werthen, welche auf die Zusammensetzung der Methyl-Oxybase stimmen:

0,3184 Grm. lieferten 41,8 Ccm. N bei 14° und 761 Mm. Druck, entsprechend 0,04924 Grm. N = 15,5 pCt. (berechn. 15,55).

0,242 Grm. gaben 0,1945 Grm. H_2O = 0,0216 Grm. H = 8,92 pCt. (berechn. 8,9) und 0,588 Grm. CO_2 = 0,1604 Grm. C = 66,3 pCt. (berechn. 66,7 pCt.).

---

[1]) A. a. O. S. 277.

[2]) Diese Methoxylverbindung habe ich aus Chlorkyanconiin mittelst Natriummethylat dargestellt und als ein gegen 225° destillirendes Liquidum gewonnen, welches der analogen Aethylverbindung sehr ähnlich ist.

Dieselbe Base entsteht auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Silberverbindung der Oxybase:

$$C_9H_{13}AgN_2O + CH_3J = AgJ + C_9H_{12}(CH_3)N_2O.$$

Daneben bildet sich ein öliger, eigenthümlich riechender Körper in merklicher Menge.[1])

Durch Wechselwirkung von Jodäthyl (15 Grm.), Kali (5 Grm.) und Oxybase (10 Grm.) in alkoholischer Lösung wird die Hauptmenge der letzteren in ihr Aethylderivat umgewandelt; man verfährt, wie oben. Der Rückstand der ätherischen Lösung, ein eigenthümlich riechendes Oel, wird von Wasser grösstentheils gelöst; das zurückbleibende Liquidum (circa 1,5 Grm.) ist nach Siedepunkt: 220°—225° und nach Geruch wahrscheinlich identisch mit dem Aethoxylkyanconiin: $C_9H_{13}N_2(OC_2H_5)$; das letztere siedet gegen 230°. Das von Wasser gelöste Hauptprodukt besitzt vollständig die Eigenschaften der Aethyl-Oxybase (S. 350). Das mit Quecksilberchlorid dargestellte, charakteristische Doppelsalz hat genau die Zusammensetzung der aus reiner Base gewonnenen Verbindung:

0,5116 Grm. lieferten 0,2507 Grm. HgS = 0,2161 Grm. Hg = 42,2 pCt. (berechn. 42,2 pCt.) und

0,3418 Grm. enthielten 0,0512 Grm. Cl = 15,0 pCt., wie berechnet.

Die zuletzt mitgetheilten Versuche, welche eine neue Entstehungsweise der Methyl- und Aethyl-Oxybase kennen lehren, geben einigen Aufschluss über die Function des einen Stickstoffatoms der Oxybase. Ich vermuthe, dass letztere Imid (NH) enthält, dessen Wasserstoffatom sich, wie in anderen Imidverbindungen, durch Silber vertreten lässt. An Stelle desselben Wasserstoffatoms treten durch Einwirkung von Jodalkylen auch Methyl, Aethyl etc. ein. Das Fehlen des durch Metalle ersetzbaren Imidwasserstoffs in der Methyl- und der Aethyl-Oxybase erklärt deren Un-

[1]) Hier sei bemerkt, dass die Methyl-Oxybase schon durch längeres Digeriren der Oxybase mit Jodmethyl (in alkoholischer Lösung) erzeugt wird, jedoch in sehr geringer Menge; dem Produkte haftet ebenfalls der oben erwähnte Geruch an, welcher vermuthlich von der isomeren Methoxylverbindung herrührt.



löslichkeit in Alkalien, sowie ihre Unfähigkeit, Silbersalze zu bilden. Folgende Formeln dienen dazu, das Gesagte zu erläutern:

$\underbrace{C_9H_{12}N(NH)OH}_{\text{Oxybase.}}$ $\underbrace{C_9H_{12}N(NAg)OH}_{\text{Silbersalz der Oxybase.}}$ $\underbrace{C_9H_{12}N(NCH_3)OH}_{\text{Methylirte Oxybase.}}$

Einwirkung von Brom auf Kyanäthin.

Das Studium dieser Reaction wurde in der Hoffnung unternommen, das Kyanäthin in einfacher zusammengesetzte, kohlenstoffärmere Verbindungen zu zerlegen, aus deren Zusammensetzung vielleicht Schlüsse auf die chemische Constitution des Kyanäthins und seiner Abkömmlinge gezogen werden konnten.

Brom und Kyanäthin in saurer Lösung.

Die Wirkung des Broms auf eine saure Lösung des Kyanäthins äussert sich in verschiedener Weise: ein Theil des letzteren tauscht eins seiner Wasserstoffatome gegen Brom aus, geht also in Bromkyanäthin über. Ein anderer Theil des Kyanäthins wird unter gleichzeitiger Oxydation in einfacher zusammengesetzte Körper (Propionsäure, Ammoniak, wenig Kohlensäure u. a. m.) zerlegt.

Folgendes Verfahren erwies sich als zweckmässig: 50 Grm Kyanäthin werden in dem 5—6fachen Gewicht stark verdünnter Schwefelsäure gelöst; zu dieser, in einem dickwandigen Kolben befindlichen Lösung fügt man Brom in kleinen Portionen und erwärmt das verschlossene Gefäss gelinde unter häufigem Umschütteln. Das Brom verschwindet, zuerst weniger langsam, als später; an Stelle desselben erscheint, jedoch in geringerer Menge, ein schweres, gelbliches, bromreiches Oel von stechendem Geruch. Nach Zusatz von etwa 90 Grm. Brom (beinahe 2 Mol. auf 1 Mol. Kyanäthin) wird von letzterem nichts mehr aufgenommen. Man entfernt das noch vorhandene Brom durch Schütteln der kühlen Flüssigkeit mit wässriger schwefliger Säure und extrahirt sodann mit Aether das schon erwähnte Oel (s. weiter unten).

Die wässrige, stark saure Lösung enthält als Produkte des zersetzten Kyanäthins Propionsäure, Ammoniak, ferner

Monobromkyanäthin; ein wenig Kyanäthin entzieht sich stets der Reaction. Uebersättigt man die Lösung mit Soda und erhitzt, so wurde reichlich Ammoniak frei. Durch Destilliren der sauren Flüssigkeit geht mit den Dämpfen wesentlich Propionsäure über; das mit kohlensaurem Natron neutralisirte Destillat wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, und das von diesem aufgenommene Salz in wässriger Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt:

I. Fällung. 0,1028 Grm. hinterliessen, geglüht, 0,0614 Grm. Ag = 59,7 pCt. Ag.

II. Fällung. 0,1565 Grm. Salz gaben 0,0942 Grm. Ag = 60,15 pCt. Ag. Das propionsaure Silber enthält 59,7 pCt. Ag.

Die Entstehung von Ammoniak und Propionsäure aus Kyanäthin ist leicht mit der Annahme verständlich, dass das letztere sich wie das gleich zusammengesetzte Cyanäthyl verhalten hat, welches unter Aufnahme der Elemente von 2 Mol. Wasser obige Produkte liefert.

Monobromkyanäthin: $C_9H_{14}BrN_3$.

Nach genügendem Eindampfen der sauren (mittelst Aether von dem Oel befreiten) Flüssigkeit krystallisirt das bromwasserstoffsaure Salz des Monobromkyanäthins aus; das Filtrat desselben giebt beim Eindunsten noch mehr davon; letzteres Salz muss durch Umkrystallisiren von Verunreinigungen (schwefelsaurem Ammoniak etc.) befreit werden. In den Mutterlaugen ist vorwiegend schwefelsaures Ammon nebst wenig Kyanäthinsalz enthalten.

Das bromwasserstoffsaure Bromkyanäthin:

$$C_9H_{14}BrN_3 . HBr$$

wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in schönen, anscheinend rhombischen Prismen gewonnen; es löst sich ziemlich schwer in Wasser.

0,7109 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben, in verdünnter salpetersaurer Lösung mit Silbersalpeter kalt gefällt, 0,3992 Grm. AgBr + 0,0088 Grm. Ag = 0,1765 Grm. Br = 24,8 Grm. Br, berechn. 24,62.

Zur Bestimmung des gesammten Broms wurden 0,431 Grm. des Salzes in schwefelsaurer Lösung mit Zink digerirt, das Filtrat sodann nach Zusatz überschüssiger Salpetersäure mit Silberlösung gefällt: man erhielt 0,4922 Grm. AgBr + 0,001 Grm. Ag = 0,2102 Grm. Br = 48,73 pCt. Das Salz enthält 2 At. Brom = 49,2 pCt.

Das Bromkyanäthin wird durch Fällen des obigen Salzes in wässriger Lösung mit Ammoniak (oder Natronlauge) als Krystallbrei abgeschieden; unter dem Mikroskop erscheint es als Haufwerk kleiner Nadeln; bei langsamer Abscheidung aus Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, bildet es grosse Prismen. Aus Alkohol, von welchem es ziemlich reichlich aufgenommen wird, schiesst dasselbe in schönen, dem Kyanäthin ähnlichen Krystallen an. Sein Schmelzpunkt liegt bei 152°—153°. Zur Feststellung der Zusammensetzung des Bromkyanäthins diente eine Bestimmung seines Stickstoffgehaltes:

0,1326 Grm. lieferten 19,8 Ccm. N bei 21° und 755 Mm. Druck = 0,0224 Grm. N = 17,0 pCt., berechnet 17,25 pCt.

Dass durch Einwirkung überschüssigen Broms auf Kyanäthin nur 1 At. Wasserstoff der Substitution unterliegt, ist bemerkenswerth. Das eingetretene Bromatom lässt sich leicht eliminiren, durch andere Atome und zusammengesetzte Radicale ersetzen. Herr stud. Riess hat die nähere Untersuchung des Bromkyanäthins auf meine Veranlassung unternommen und wird die Einwirkung von Ammoniak, alkoholischem Kali, Salzsäure etc. auf dasselbe studiren.

Nascirender Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure) entzieht dem Bromkyanäthin das Brom[1]) und erzeugt quantitativ Kyanäthin (von 189,5° Schmelzpunkt):

$$C_9H_{14}BrN_3 + H_2 = HBr + C_9H_{15}N_3.$$

Bromkyanäthin wird durch salpetrige Säure analog dem Kyanäthin (S. 342) zersetzt; man wendet die Lösung des ersteren in Eisessig an; mit dem Eintritt der salpetrigen Säure beginnt starke Entwicklung von Stickstoff; Brom wird nicht ausgeschieden. Das Produkt ist das Bromderivat der sogen. Oxybase:

$$C_9H_{14}BrN_3 + NOOH = N_2 + H_2O + C_9H_{13}BrN_2O.$$

Man gewinnt diese neue Base durch Fällen der zuvor mit Wasser versetzten und gekochten Lösung mittelst Ammoniak

---

[1]) Auf dies Verhalten des Bromkyanäthins gründet sich die Bestimmung des Broms in dem bromwasserstoffsauren Salz der Base (s. S. 356).

als Krystallbrei, welcher sehr schwer in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Weingeist löslich ist. Aus heissem verdünntem Alkohol krystallisirt die bromirte Oxybase in zarten, zusammengehäuften Nadeln; sie schmilzt bei 172°. Ihre Zusammensetzung ist durch folgende Analysen festgestellt:

0,2725 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz lieferten, verbrannt, 0,4405 Grm. CO_2 = 0,12014 Grm. C = 44,08 pCt. und 0,1394 Grm. H_2O = 0,0155 Grm. H = 5,67 pCt. H.

0,1865 Grm. gaben 19,0 Ccm. N bei 24° und 752 Mm. Druck, entsprechend 0,02107 Grm. N = 11,3 pCt.

0,3277 Grm. gaben, nach Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, durch salpetersaures Silber etc., 0,246 Grm. AgBr + 0,0012 Grm. Ag = 0,1057 Grm. Br = 32,3 pCt.

Formel.		Berechnet.	Gefunden.		
C_9	108	44,08	44,08	—	—
H_{13}	13	5,31	5,67	—	—
N_2	28	11,40	—	11,3	—
Br	160	32,64	—	—	32,3
O	16	6,57	—	—	—
	325	100,00			

Die Brom-Oxybase löst sich, gleich der Oxybase: $C_9H_{14}N_2O$, in wässrigen Alkalien, resp. in Ammoniak leicht auf und wird daraus durch Kohlensäure wieder grösstentheils abgeschieden. Ihre Analogie mit der Oxybase zeigt sich ferner durch Bildung einer Silberverbindung, welche beim Vermischen einer schwach weingeistigen Lösung der bromirten Oxybase mit salpetersaurem Silber nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak als flockige Fällung abgeschieden wird. Dies in Wasser kaum lösliche Salz, ($C_9H_{12}BrN_2AgO$) ist wenig beständig.

Isoadipinsäure.

Das mittelst Aether der sauren Flüssigkeit entzogene bromreiche Oel (vergl. S. 355) ist ein Gemenge verschiedener Körper, von denen keiner für sich rein dargestellt werden konnte; nur aus dem Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf jenes lässt sich ein Rückschluss auf einen der Gemengtheile machen. — Das Oel zersetzt sich beim Destilliren, für sich oder mit Wasserdampf, vollständig. In

Kalilauge löst es sich unter Erwärmen; die gelbe Lösung enthält ausser Bromkalium das Salz einer Fettsäure (wahrscheinlich Propionsäure), das der Isoadipinsäure (s. u.), sowie einer stickstoffhaltigen Säure; beim Erwärmen der alkalischen Lösung entwickelt sich Ammoniak.

Vermischt man das Oel mit dem doppelten Volum concentrirten wässrigen Ammoniaks, so erfolgt lebhafte Reaction; nach längerem Stehen sind schöne Krystalle abgeschieden, welche, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt, sich als das Amid einer Butylendicarbonsäure: $C_4H_8\left\{\begin{matrix}CO\,NH_2\\CO\,NH_2\end{matrix}\right.$ erwiesen. Ob man aus dieser Entstehungsweise des Amids schliessen darf, dass in jenem Oel das Bromid derselben Säure enthalten ist, bleibt vorerst dahingestellt. Aus 30 Grm. Kyanäthin gewinnt man circa 2—3 Grm. Amid.

Das Amid krystallisirt aus kochendem Wasser in feinen, meist pyramidal zugespitzten Prismen, welche selbst bei 260° noch nicht schmelzen. In kaltem Wasser und Alkohol, sowie in Aether ist es sehr wenig löslich. Seine Zusammensetzung ergab sich aus folgenden Analysen:

0,1775 Grm. (bei 110° getrockn. Subst.) gaben 0,3257 Grm. CO_2 = 0,08883 Grm. C = 50,04 pCt., und 0,1348 Grm. H_2O = 0,015 Grm. H = 8,43 pCt.

0,2266 Grm. gaben 0,419 Grm. CO_2 = 0,1141 Grm. C = 50,2 pCt. und 0,1716 Grm. H_2O = 0,01907 Grm. H = 8,4 pCt.

0,1993 Grm. lieferten 0,3688 Grm. = 0,10054 Grm. C = 50,4 pCt. und 0,1539 Grm. H_2O = 0,0171 Grm. H = 8,6 pCt.

0,1433 Grm. gaben 24,2 Ccm. N bei 16° und 758 Mm. Druck, entsprechend 0,02814 Grm. N = 19,6 pCt.

Aus diesen Zahlen berechnet sich als einfachster Ausdruck der Zusammensetzung die Formel: C_3H_6NO, welche aber zu verdoppeln ist:

Formel.		Berechnet.	Gefunden.			
C_6	72	50,00	50,04	50,2	50,4	—
H_{12}	12	8,35	8,43	8,4	8,6	—
N_2	28	19,50	—	—	—	19,6
O_2	32	22,15	—	—	—	—
	144	100,00				

Dass der gesammte Stickstoff des Amids durch Erwärmen desselben mit Salzsäure als Ammoniak austritt, ergiebt sich aus folgendem Versuch:

0,1536 Grm. Amid, mit Salzsäure und Platinchlorid eingedampft, lieferten nach Entfernung des überschüssigen Platinchlorids mit Aether-Alkohol etc. 0,2097 Grm. Pt, entsprechend 0,0299 Grm. N = 19,5 pCt. N, wie berechnet.

Die dem Amid correspondirende Butylendicarbonsäure (Isoadipinsäure): $C_4H_8 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ gewinnt man leicht durch Zersetzung desselben mit kochender, mässig verdünnter Schwefelsäure (oder Salzsäure). Nach dem Erkalten der Lösung ist ein Theil der Säure in deutlichen Krystallen abgeschieden, welche, abgesaugt und aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt werden. Der stark schwefelsauren Lösung entzieht man durch Aether den Rest der Butylendicarbonsäure. Diese, der Adipinsäure isomere Verbindung krystallisirt aus Wasser, worin sie ziemlich schwer löslich ist (1 Thl. in 97 Thln. Wasser von 22°), in an einander gereihten Prismen, welche, aus concentrirter heisser Lösung abgeschieden, kugelige Aggregate bilden; sie schmelzen gegen 192° und sublimiren schon oberhalb 100° in dünnen, meist zu Büscheln vereinten Prismen, unter gleichzeitiger Entwicklung eines scharfen, charakteristischen Geruchs. Beim Schmelzen geht die Säure theilweise in ihr Anhydrid über. Die geschmolzen gewesene Substanz beginnt schon gegen 151° sich zu verflüssigen; die letzten Partien derselben schmelzen erst gegen 190°. Alkohol und Aether lösen die Säure leicht. Ihre Zusammensetzung ist durch folgende Analysen festgestellt:

0,3967 Grm. (bei 105° getrockn. Subst.) lieferten 0,7168 Grm. CO_2 = 0,1955 Grm C = 49,28 pCt. und 0,243 Grm. H_2O = 0,027 Grm. H = 6,9 pCt. H.

0,2801 Grm. gaben 0,5068 Grm. CO_2 = 0,1381 Grm. C = 49,33 pCt. und 0,1741 Grm. H_2O = 0,01934 = 6,91 pCt.

Formel.		Berechnet.	Gefunden.	
C_6	72	49,31	49,28	49,33
H_{10}	10	6,84	6,9	6,91
O_4	64	43,85	—	—
	146	100,00		

Die analytischen Resultate schliessen die Möglichkeit nicht aus, dass die Verbindung eine dreibasische Säure mit 9 At. Kohlenstoff sei: $C_9H_{14}O_6 = C_6H_{11}\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$, deren Entstehung aus dem Kyanäthin wohl denkbar ist (eine solche Säure enthält 49,54 pCt. C und 6,42 pCt. H).

Die Zusammensetzung des sauren Ammonsalzes der neuen Säure: $C_4H_8\begin{cases}COONH_4\\COOH\end{cases}$ liefert indess den Beweis, dass letztere Annahme nicht haltbar, und dass die Verbindung wirklich eine Butylendicarbonsäure ist. Dieses Salz bildet sich durch Eindampfen der ammoniakalischen Säurelösung; es scheidet sich in schief rhombischen Prismen oder an einander gereihten Blättchen aus, reagirt sauer. Auf 130°—140° erhitzt, giebt es langsam Ammoniak aus.

0,2588 Grm. des bei 90° getrockn. Salzes gaben 0,4184 Grm. CO_2 = 0,1141 Grm. C = 44,06 pCt. und 0,191 Grm. H_2O = 0,02122 Grm. H = 8,2 pCt.

0,2665 Grm. lieferten 20,0 Ccm. N bei 20,5° und 757 Mm. Druck, entsprechend 0,02278 Grm. N = 8,54 pCt.

Formel.		Berechnet.	Gefunden.	
C_6	72	44,17	44,06	—
H_{13}	13	8,00	8,20	—
N	14	8,59	—	8,54
O_4	64	39,24	—	—
	163	100,00		

Die wässrige Lösung dieses sauren Ammonsalzes giebt mit vielen Metallsalzen Fällungen: mit Eisenchlorid einen röthlich-weissen, mit Silbersalpeter einen schweren weissen, mit Kupfersalzen einen schön grünen Niederschlag. Essigsaures Blei erzeugt in der verdünnten Lösung des Ammonsalzes zunächst keine Fällung, durch Reiben mit dem Glasstabe erscheint aber das Bleisalz in Gestalt kurzer, meist gekreuzter Prismen (oder Täfelchen). Quecksilberchlorid, Chlor-Barium und -Calcium bringen keine Niederschläge hervor.

Das Silber-, Kupfer- und das Bleisalz sind neu-

trale Verbindungen. — Das erstere, in Wasser sehr wenig löslich, undeutlich krystallinisch, hat die Zusammensetzung: $C_4H_8\left\{\begin{matrix}COO\,Ag\\COO\,Ag\end{matrix}\right.$:

0,3966 Grm. (bei 110° getrockn. Subst.) gaben 0,2925 Grm. CO_2 = 0,07977 Grm. C = 20,09 pCt. und 0,0843 Grm. H_2O = 0,00936 Grm. H = 2,37 pCt.

0,1872 Grm. lieferten, geglüht, 0,1117 Grm. Ag = 59,75 pCt. Ag.

	Berechnet.	Gefunden.
C	20,00	20,09
H	2,22	2,37
Ag	60,00	59,75

Das in Wasser unlösliche Kupfersalz hat die Zusammensetzung: $C_4H_8\left\{\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right\}Cu$.

0,1432 Grm. lieferten 0,054 Grm. CuO = 0,04312 Grm. Cu = 30,2 pCt. Cu, berechn. 30,55 pCt.

Das oben beschriebene Bleisalz verliert zwischen 100° und 140° kein Wasser, hält aber bei letzterer Temperatur noch $^1/_2$ Mol. Wasser fest:

0,2318 Grm. des Salzes gaben 0,1947 Grm. $PbSO_4$ = 0,1332 Grm. Pb = 57,4 pCt. 0,304 Grm. gaben 0,224 Grm. CO_2 = 0,06108 Grm. C = 20,08 pCt. und 0,076 Grm. H_2O = 0,00844 Grm. H = 2,7 pCt. H. Das Salz: $C_4H_8\left\{\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right\}Pb + {}^1/_2\,H_2O$ enthält 57,43 pCt. Pb, 20,0 pCt. C und 2,5 pCt. H.

Die Isoadipinsäure wird durch schmelzendes Kali leicht zersetzt: unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoff bildet sich vorwiegend kohlensaures, in sehr geringen Mengen vermuthlich propion- und essigsaures Kali. Die Entstehung von Propion- und Essigsäure wird durch folgende Beobachtungen wahrscheinlich gemacht: Das Destillat der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung lieferte, mit Silberoxyd gekocht und partiell zum Krystallisiren gebracht, Silbersalze von folgender Zusammensetzung:

I. Fraction. 0,0854 Grm. gaben, geglüht, 0,0535 Grm. Ag = 62,7 pCt.

II. Fraction. 0,0077 Grm. gaben 0,0049 Grm. Ag = 63,64 pCt. Ag. Propionsaures Silber enthält 59,7 pCt., essigsaures 64,66 pCt. Ag.

Die oben beschriebene Isoadipinsäure ist höchst wahr-

scheinlich Dimethylbernsteinsäure von der Zusammensetzung: $\begin{cases} CH(CH_3)COOH \\ CH(CH_3)COOH \end{cases}$, also β-Butylendicarbonsäure. Diese Verbindung ist vor Kurzem von Otto und Beckurts aus der α-Dichlorpropionsäure, resp. Pyrocinchonsäure, dargestellt; die ausführliche Beschreibung derselben steht in Aussicht. Der Vergleich dieser Säure, von welcher Herr Prof. Otto eine Probe mir freundlichst übersandt hat, mit der meinigen ergab Folgendes: Nach dem Schmelzpunkt, sowie nach ihrem Verhalten beim Erhitzen (Krystallform des Sublimats, Geruch) zu urtheilen, ist diese Säure mit der aus Kyanäthin dargestellten Isoadipinsäure identisch. Auch das Kupfer-, das Blei- und das Silbersalz beider lassen keinen Unterschied erkennen. Endlich stimmen beide hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser überein: 1 Thl. der Otto'schen Säure bedarf 94, 1 Thl. der aus Kyanäthin hervorgegangenen 97 Thle. Wasser (von 22°). Demnach ist die Identität beider kaum zu bezweifeln.[1])

Verhalten der Oxybase gegen Brom und Kalihydrat.

Die zum Kyanäthin in naher Beziehung stehende Oxybase verhält sich gegen Brom jenem ähnlich. Das nämliche Oel wird gebildet, und in der sauren Lösung findet sich Propionsäure nebst Ammoniak (wahrscheinlich auch die Brom-Oxybase S. 357).

Die Einwirkung von Brom auf die alkalische Lösung

---

[1]) Der Grund der erheblichen Verschiedenheit zwischen obiger Dimethylbernsteinsäure und der von Hardtmuth (Ann. Chem. Pharm. **192**, 142) unter demselben Namen beschriebenen Verbindung bleibt noch zu ermitteln.

Mit der Correctur dieses Bogens beschäftigt, lernte ich die Abhandlung von Weidel und Brix über Cinchon- und Pyrocinchonsäure (Wien. Mon. **3**, 603 ff.) kennen. Die darin gegebene Beschreibung der durch Reduction der Pyrocinchonsäure dargestellten Isoadipinsäure lässt erkennen, dass kein wesentlicher Unterschied zwischen dieser und meiner Säure vorhanden ist. — Auch Roser (Ber. Berl. chem. Ges **15**, 2012) hat, wie ich jetzt erfahre, dieselbe Säure aus Pyrocinchonsäure bereitet, aber nur oberflächlich beschrieben.

der Oxybase verläuft anders: man gewinnt eine farblose, eigenthümlich süsslich riechende Lösung, welche, für sich destillirt, ausser Ammoniak einen, Chromsäure reducirenden Körper übergehen lässt. Das mit Schwefelsäure und Chromsäure versetzte Destillat entwickelt beim Erhitzen deutlich den Geruch nach Aldehyd; die daraus übergetriebene saure Flüssigkeit liefert, mit Silberoxyd gekocht und fractionirt krystallisirt, die Salze von Propion- und von Essigsäure:

I. Fraction:	0,2843	Grm. Salz	gaben	0,1716	Grm.	Ag	= 60,4	pCt.
II.	„	0,1487	„ „	„	0,0934	„ „	= 62,7	„
III.	„	0,0878	„ „	„	0,0558	„ „	= 63,4	„

Propionsaures Silber enthält 59,7 pCt., essigsaures 64,66 pCt. Ag.

Ob der aus der alkalischen Flüssigkeit abdestillirte Körper, welcher durch Oxydation Propion- und Essigsäure geliefert hat, ein Gemenge von Propyl- und Aethylalkohol oder eine complicirter zusammengesetzte Verbindung ist, bleibt vorläufig dahingestellt. Ich beabsichtige, die Reaction näher zu untersuchen.

Schmelzendes Kali zersetzt die Oxybase bei genügend hoher Temperatur vollständig; unter Aufschäumen entweicht Ammoniak; als weitere Produkte enthält die Schmelze die Salze der Propion- und Essigsäure, sowie Cyankalium Propionsäure wiegt vor; die Menge des Cyankaliums aber ist nicht gering (der Stickstoff desselben macht bis 15 pCt. von dem der Base aus). Die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung des Produkts wurde nach gelindem Erwärmen destillirt, die übergetriebene Flüssigkeit mit Silberoxyd gekocht und dann zum fractionirten Krystallisiren gebracht:

I. Fraction:	0,4719	Grm.	gaben	0,2813	Grm.	Ag = 59,6	pCt.
II. „	0,1002	„	„	0,0601	„	„ = 60,0	„
III. „	0,2974	„	„	0,1791	„	„ = 60,2	„
IV. „	0,1524	„	„	0,0928	„	„ = 60,9	„
V. „	0,0600	„	„	0,0378	„	„ = 63,1	„

Propionsaures Ag enthält 59,7 pCt., essigsaures 64,67 pCt. Ag.

Schlüsse aus dieser Reaction auf die Constitution der Oxybase zu ziehen, wäre höchst gewagt.

Die folgenden allgemeinen Bemerkungen mögen am Schlusse dieser zweiten Abhandlung Platz finden.

Die früher ausgesprochene Ansicht, im Kyanäthin fungire ein Atom Stickstoff, mit 2 At. Wasserstoff verbunden, als Amid, ist durch weitere Versuche kräftig unterstützt und kann aufrecht erhalten werden.

Ein zweites Stickstoffatom des Kyanäthins (und somit auch eins der Abkömmlinge des letzteren, welche noch 2 At. Stickstoff enthalten) fungirt wahrscheinlich in Verbindung mit 1 At. Wasserstoff als Imid, wie aus dem Verhalten der zum Kyanäthin in nächster Beziehung stehenden Oxybase gegen die Jodalkyle geschlossen worden ist (vergl. S. 352 ff.). — Dieser Auffassung geben nachstehende Formeln des Kyanäthins und der Oxybase symbolischen Ausdruck:

$$\underbrace{C_9H_{12}N(NH)(NH_2)}_{\text{Kyanäthin}} \qquad \underbrace{C_9H_{12}N(NH)OH}_{\text{Oxybase.}}$$

Sehr merkwürdig ist die Erfahrung, dass Kyanäthin sowohl, wie die Oxybase sich nur mit einem Mol. Jodmethyl oder Jodäthyl verbinden. Beide darum den tertiären Basen anzureihen, scheint nicht zulässig, weil ihre mit den Jodalkylen entstehenden Verbindungen mit Silberoxyd oder Alkalien nicht die Oxydhydrate von Ammoniumbasen, sondern die alkylirten Basen (Methylkyanäthin, Methyl-Oxybase etc.) liefern. Die letzteren sind nicht im Stande, noch ein Mol. Jodalkyl aufzunehmen.

Diese Beobachtungen lehren, dass es unthunlich ist, die von A. W. Hofmann aufgestellten, für die meisten Derivate des Ammoniaks geltenden Regeln bezüglich der Bildung von Ammoniumbasen auf alle stickstoffhaltigen Basen auszudehnen.

Wenn nach obigen Bemerkungen die Function zweier Stickstoffatome des Kyanäthins einigermaassen aufgeklärt ist, so verspricht die nähere Zusammensetzung der aus dem letzteren hervorgehenden Butylendicarbonsäure weiteren Anhalt zur Erkenntniss der Function eines Theiles der Kohlen- und Wasserstoffatome zu geben. Da diese Säure als Dimethylbernsteinsäure: $\left\{\begin{array}{l}CH(CH_3), COOH\\ CH(CH_3), COOH\end{array}\right.$ betrachtet werden darf, so steht zu vermuthen, dass schon das Kyanäthin den Atomcomplex:

$\left\{ \begin{array}{l} CH(CH_3)C \\ CH(CH_3)C \end{array} \right.$ enthält. Bei der Polymerisirung des Cyanäthyls, $CH_2(CH_3)CN$, zu Kyanäthin bleibt wahrscheinlich das Methyl des ersteren intact; der typische Wasserstoff dagegen tritt zum Theil mit dem Stickstoff des Cyans zusammen, Amid resp. Imid bildend:

$$\underbrace{C_9H_{15}N_3}_{\text{Kyanäthin}} = C_6H_3(CH_3)_3N(NH)(NH_2).$$

So verlockend es ist, diese Andeutungen über die muthmaassliche Constitution des Kyanäthins weiter auszuführen, so nehme ich doch davon Abstand, bis ich durch fortgesetzte, eingehende Untersuchungen mehr Anhaltspunkte für Beurtheilung dieser Frage gewonnen haben werde.

Aus den bisher mitgetheilten Versuchen geht soviel zur Genüge hervor, dass der Seitens der Strukturtheorie[1]) gemachte Versuch, diese Frage mit einigen Federstrichen zu lösen, vollständig verunglückt ist. Die Leichtigkeit, mit der man die Zusammensetzungsweise der polymeren Cyanverbindungen durch Formelbilder erschlossen zu haben vermeint, steht in denkbar schärfstem Gegensatze zu den Schwierigkeiten, welche sich der exacten Lösung dieser Frage entgegenstellen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im October 1882.

---

[1]) Man vergleiche Wislicenus' kurzes Lehrb. d. organ. Chem. S. 517, wo vom Kyanäthin gesagt ist: „Seine Constitution ist noch nicht festgestellt, doch erscheint es seiner Entstehung nach als Triäthyltricyanür:

```
C2H5 . C=N
       |  |
       N—C . C2H5 ."
       |  |
C2H5 . C=N
```

Diese Formel, welche an Symmetrie nichts zu wünschen übrig lässt, ist nach einem, von Wislicenus (Lehrb. S. 94) gegebenen Recept zur Formulirung der Tricyanverbindungen angefertigt. — Man vergleiche ferner die neuerdings von Radziszewski (Ber. Berl. chem. Ges. 15, 1494) aufgestellte Structurformel des Kyanphenins.

Durch solche erdachte Formeln kommt man der Erkenntniss der näheren Zusammensetzung dieser und ähnlicher Verbindungen nicht näher.

Ueber Trimethylen;

von

August Freund.[1])

Es ist allgemein bekannt, von welchem Einflusse die Erkenntniss von Isomerien auf die Entwicklung unserer gegenwärtigen Ansichten über die Constitution organischer Verbindungen gewesen ist. Wenn demnach isomere Körper im Allgemeinen ein bedeutendes wissenschaftliches Interesse für sich in Anspruch nehmen, so ist leicht zu begreifen, dass solche von verhältnissmässig kleinem Moleculargewicht dies noch im höheren Grade thun müssen, weil dieselben einen leichteren Einblick in ihre innere Zusammensetzung gestatten.

Aus diesem Grunde ist denn auch unter Anderem die Darstellung eines isomeren Propylens mehrfach angestrebt worden, und wiewohl bei Weitem nicht alle Wege eingeschlagen wurden, welche zu dessen Auffindung führen konnten, so ist doch auf Grundlage einiger misslungener Versuche die etwas verfrühte Ansicht ausgesprochen worden, ein solches wäre überhaupt nicht existenzfähig, wenngleich die Kenntniss zweier isomerer Propylenbromüre die Existenzfähigkeit zweier Propylene mindestens als möglich erscheinen liess.

Unter den vielen Wegen, die zur Auffindung eines zweiten Propylens führen konnten, bot derjenige der Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromür die grösste Aussicht auf Erfolg. Nun ist allerdings die Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromür von Reboul[2]) versucht worden, ohne demselben das erwünschte Resultat gebracht zu haben; demungeachtet war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, mittelst derselben Reaction unter modificirten Verhältnissen zum Ziele zu gelangen.

---

[1]) Vom Verf. aus den Sitzungsber. d. Wiener Acad. d. Wissensch. II. Abthlg., Juli-Heft, mitgetheilt.

[2]) Compt. rend. 78, 1775.

Bei der Darstellung von normalem Butylalkohol aus Glycerin nach Fitz's Angabe, glücklicher Weise in den Besitz ansehnlicher Mengen von Trimethylenalkohol gelangt, und somit in der Lage, mir leicht vollständig reines Trimethylenbromür beschaffen zu können, glaubte ich die Gelegenheit, die erwähnte Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromür einem erneuten Studium unterziehen zu können, nicht ausser Acht lassen zu dürfen. Gleich beim ersten Versuch überzeugte ich mich, dass das Trimethylenbromür schon bei gewöhnlichem Luftdrucke leicht durch Natrium zerlegt wird, so dass ich nicht begreifen kann, warum Reboul die Einwirkung in geschlossenen Röhren vornahm.

Zu meinen Versuchen diente reines, bei 164,5°—165,5° siedendes, aus Trimethylenalkohol mittelst Bromwasserstoff dargestelltes Bromür.[1]) Die Einwirkung des Natriums auf das Bromür geschieht am besten in einem Kölbchen von circa 100 Ccm. Inhalt, an dessen etwa 10 Cm. langen Hals ein schief nach aufwärts gerichtetes, mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlers verbundenes Rohr angeschmolzen ist. In dem oberen Ende des Kühlers ist ein kleiner, mit wenig Alkohol gefüllter Kugelwaschapparat befestigt, aus welchem das Gas in ein Gasometer geleitet wird. Nachdem zu dem Bromür einige Stückchen Natrium (etwa 0,5. Grm.) gebracht worden, wird das Kölbchen mit einem Stöpsel geschlossen, und hierauf nahe zum Siedepunkte des Bromürs erhitzt.

Alsbald beginnt eine energische Gasentwicklung, und ist es nöthig, zur Mässigung derselben die Lampe zu entfernen, und das Kölbchen erst dann wieder zu erwärmen, wenn die Gasentwicklung aufzuhören beginnt. Ist eine Portion Natrium in Bromnatrium verwandelt worden, so wird eine neue Quantität zugesetzt, und so fortgefahren, bis der Inhalt des Kölbchens in Folge des entstandenen Bromnatriums teigig geworden ist.[2])

---

[1]) Monatshefte f. Chem. 1881, S. 639.

[2]) Dies findet statt, nachdem auf 140 Grm. Trimethylenbromür etwa 5 Grm. Natrium eingewirkt haben.

Es ist gut, während der Reaction, durch entsprechendes Bewegen des Kölbchens dafür zu sorgen, dass das Natrium mit dem Bromür in Berührung bleibe, was namentlich dann durchaus nöthig ist, wenn der Inhalt des Kölbchens teigig zu werden beginnt, da dann das Natrium im Bromnatrium eingehüllt und leicht ausser Contact mit dem Trimethylenbromür gesetzt wird. Ist der Inhalt des Kölbchens derart teigig geworden, dass das zugesetzte Natrium nicht mehr einwirken kann, so wird noch eine kurze Zeit erwärmt, dann erkalten gelassen, und, nachdem die Communication zwischen Gasometer und Kölbchen abgesperrt worden, dieses letztere entleert und von Neuem beschickt.[1]) Dazu kann entweder frisches Trimethylenbromür, oder dasjenige verwendet werden, welches man aus dem Produkt durch Absaugen mittelst einer Pumpe zurückgewinnen kann.[2])

Das in der angeführten Weise gewonnene Gas ist mit leuchtender Flamme brennbar und besitzt einen, dem gewöhnlichen Propylen und Butylen ähnlichen Geruch.

Verhalten des Gases gegen Brom.

Zur Constatirung der chemischen Eigenschaften des Gases wurde es zunächst durch Brom geleitet. Hierzu bediente ich mich eines Kugel-Apparates, welcher aus einem unter einem Winkel von etwa 60° gebogenen Glasrohre gefertigt war, dessen längerer (etwa 30 Cm. langer) Schenkel in fünf kleinere und eine dem Ende des Schenkels zunächst liegende grössere, der kürzere hingegen in eine einzige grössere Kugel ausgeblasen war. Nachdem der Kugel-Apparat

[1]) Zur Constatirung, dass das in dieser Weise erhaltene Gas nicht identisch ist mit dem gewöhnlichen Propylen, genügt übrigens eine einzige Operation mit etwa 140 Grm. Trimethylenbromür, wobei etwa 2 Lit. Gas erhalten werden, welche, wie weiter unten beschrieben werden soll, 5 Grm. normales Propyljodür zu liefern fähig sind.

[2]) Aus der teigigen Reactionsmasse konnten bei meinen Versuchen gegen 85 pCt. Trimethylenbromür zurückgewonnen werden, und zwar durch blosses Absaugen etwa 65 pCt., durch Extrahiren des auf dem Filter bleibenden Bromnatriums mit Aether (oder durch Lösen im Wasser) weitere 20 pCt.

mit Brom beschickt worden, wurde demselben eine solche Lage gegeben, dass der kürzere, mit einer Kugel versehene Schenkel senkrecht zu stehen kam. Nun wurde durch den Apparat das Gas bei der senkrecht stehenden Kugel hinein in einen mit Wasser gefüllten zweiten Gasometer geleitet.

Das Verhalten des Gases gegen Brom ist ein auffallend verschiedenes von jenem des gewöhnlichen Propylens, mit welchem ein Controlversuch angestellt wurde. Während nämlich das gewöhnliche Propylen leicht und vollständig bis zum Entfärben des Broms absorbirt wird, was namentlich bei etwas rascherem Hindurchleiten von merklicher Wärmeentwicklung begleitet ist, wirkt das aus Trimethylenbromür erhaltene Gas auf Brom anscheinend gar nicht ein. Anfänglich wurde der Versuch in der Weise gemacht, dass in den Kugel-Apparat wenig Brom (2—3 Ccm.) kam, und nun das Gas durch das Brom hindurch langsam, Blase für Blase, in ein zweites Gasometer geleitet wurde. Nach einmaligem Hindurchleiten hatte sich das Volum des Gases nur wenig vermindert, und nach dem Entleeren des Broms in ein Fläschchen und Durchschütteln mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natron blieben nur wenige Tropfen einer schweren, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit zurück. Auch das Einstellen des Absorptionsapparates in directes Sonnenlicht hatte kaum besseren Erfolg; und erst dann, nachdem in den Kugel-Apparat eine grössere Menge Brom gegeben und das Gas mehrere Male hindurchgeleitet wurde, konnte eine für die Untersuchung hinreichende Menge Bromür gewonnen werden, wiewohl auch da noch eine merkliche Menge Gas unabsorbirt blieb.[1])

Das durch Einwirkung des Gases auf Brom gebildete

---

[1]) Eine Verbrennung zeigte, dass das rückständige Gas Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse enthielt, wie vor dem Hindurchleiten durch Brom. Auf 100 Thle. C wurden nämlich 17,7 H gefunden — im frisch bereiteten Gase auf 100 Thle. C 18,1 H — für Propylen berechnen sich auf 100 C 16,66 H, für Propan auf 100 C 22,2 H. Die Vermuthung, dass bei der Einwirkung des Natriums auf Trimethylenbromür allenfalls unter Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit Propan gebildet worden sei, fand sich demnach nicht bestätigt.

Bromür erwies sich hinsichtlich der Zusammensetzung und der sonstigen Eigenschaften als identisch mit Trimethylenbromür. Nach entsprechendem Reinigen und Trocknen der Destillation unterworfen, zeigte das Thermometer, nachdem kaum einige Tropfen herüberdestillirt waren, 165°, und innerhalb dieser Temperatur und 180° war alles überdestillirt. Bei wiederholter Destillation wog der unterhalb 165° überdestillirte Antheil 1,3 Grm., jener zwischen 165°—170° 18 Grm., zwischen 170°—180° 7,5 Grm.

Der zwischen 165° — 170° herübergegangene Antheil wurde für die Analyse und Bestimmung des specifischen Gewichts verwendet, welch letzteres = 1,978 bei 19° gegen Wasser von 4° gefunden wurde.

0,422 Grm. gaben 0,7784 Grm. AgBr, entsprechend 78,46 pCt. Br.

0,7402 Grm. gaben im Sauerstoffstrom bei vorgelegtem Silber, verbrannt, 0,4706 Grm. CO_2, und 0,1974 Grm. Wasser.

	Gefunden.	Berechnet.
C	17,34	17,82
H	2,96	2,97
Br	78,46	79,19

Verhalten des Gases gegen Jodwasserstoff.

Liefert schon das Verhalten des aus Trimethylenbromür mittelst Natrium erhaltenen Propylens gegenüber Brom einen hinreichenden Beweis für die Nichtidentität desselben mit dem gewöhnlichen Propylen, so ist dies hinsichtlich seines Verhaltens gegenüber Jodwasserstoff noch in weit höherem Grade der Fall.

Das Verhalten des Gases gegenüber Brom liess erwarten, dass dasselbe dem Jodwasserstoff gegenüber sich nun vollends reactionsunfähig erweisen werde. Der Versuch zeigte jedoch das Gegentheil, und lieferte einen Beweis mehr, wie trügerisch Analogieschlüsse sein können. Es zeigte sich nämlich, dass das Trimethylen, wenn nicht leichter, so doch jedenfalls nicht schwerer von rauchender Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt wird, wie das gewöhnliche Propylen, mit welchem auch hier ein Controllversuch angestellt wurde.

Als Absorptionsapparat diente ein mit seitlich angeblasenem Rohr versehenes Kölbchen, in dessen Hals ein 20 Cm. langes, 2 Cm. breites, mit Glasperlen gefülltes und beiderseits eng ausgezogenes Rohr mittelst eines Korkes derart befestigt war, dass das untere Ende des Rohres bis nahe am Boden des Kölbchens mündete; das obere rechtwinkelig gebogene Ende des Rohrs war mit drei kleinen Kugelapparaten in Verbindung gesetzt, von denen der erste Wasser, der zweite 3—4 Ccm. Alkohol, der dritte wieder Wasser enthielt. Dieser Letztere stand mit einem mit Wasser gefüllten Gasometer in Verbindung. Nachdem in das Kölbchen eine entsprechende Menge (etwa 20 Ccm., höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure eingefüllt worden) wurde die seitliche Oeffnung des Kölbchens mit dem das Gas enthaltenden Gasometer in Verbindung gesetzt, nachdem noch zuvor ein kleines mit $CaCl_2$ gefülltes Trocken-Röhrchen dazwischen eingeschaltet worden. Durch den Druck des Gases wurde die Jodwasserstoffsäure in das mit Glasperlen gefüllte Rohr senkrecht in die Höhe getrieben, wodurch einerseits ein kleiner Druck im Apparate hergestellt, und andererseits dem Gase die Möglichkeit geboten wurde, mit der Jodwasserstoffsäure in möglichst innige Berührung zu treten.

Nachdem das Gas durch den Absorptionsapparat hindurch in den andern Gasometer getrieben worden, wurde die Lage der Gasometer gewechselt, worauf abermals das Gas aus einem Gasometer in den andern geleitet wurde.

Dies wurde so oft wiederholt, bis das aus dem Absorptionsapparat austretende Gas sich als nicht mehr brennbar erwies.[1]) Während der ganzen Operation, welche etwa ein achtmaliges Hindurchleiten des Gases durch den Ab-

[1]) Schon das ursprünglich zur Verwendung gebrachte Gas musste eine gewisse Quantität atmosphärischer Luft enthalten. Wollte man nämlich nicht viel an Gas verlieren, so musste gleich zu Anfang, ehe noch sämmtliche aus dem Apparat stammende Luft verdrängt war, das Gas in den Gasometer geleitet werden. Während der Absorption kam auch noch etwas Luft hinzu, welche selbstverständlich zurückbleiben musste.

sorptionsapparat forderte, wurde die Jodwasserstoffsäure zweimal durch frische ersetzt. Nach beendeter Einwirkung wurde der Inhalt des Kölbchens mit Wasser verdünnt, mit etwas schwefeliger Säure entfärbt und solange destillirt, bis noch Oeltropfen in die Vorlage übergingen. Bei der Destillation wurde zwischen Kölbchen und Kühler das mit Glasperlen gefüllte Rohr eingeschaltet, um das den Glasperlen adhärirende Jodür nicht zu verlieren. Aus dem mit Alkohol gefüllten Kugel-Apparate konnte durch Wasser ebenfalls eine kleine Menge Jodürs abgeschieden werden.

Im Ganzen erhielt ich bei Verarbeitung von etwa 4 Lit. Gases 10 Grm. an Jodür, welches fast vollständig, d. i. 8,5 Grm. zwischen 101,5°—103°[1]) beim Drucke von 736,5 Mm. herüberdestillirte (im Kölbchen blieben 0,8 Grm.) und bei 24° ein specifisches Gewicht = 1,7187 gegen Wasser von 4° besass.

0,4396 Grm. dieses Jodürs gaben 0,6064 Grm. Ag J, entsprechend 74,54 pCt. Jod. Die Rechnung verlangt für C_3H_7J 74,7 pCt. J.

Dass dieses Jodür normales Propyljodür ist, dafür spricht ausser dem Siedepunkte auch noch der Umstand, dass dasselbe die von V. Meyer entdeckte für primäre Alkohole charakteristische Nitrolsäure-Reaction in prägnantester Weise gab.

Es wäre somit ausser Zweifel gestellt, dass zwei Kohlenwasserstoffe von der empirischen Formel C_3H_6 existenzfähig sind, und es handelt sich nur noch darum, welche Constitution denselben zuerkannt werden soll.

Bei der Leichtigkeit, man könnte sagen Leichtfertigkeit, mit welcher gegenwärtig über die Constitution höchst complicirter Verbindungen abgeurtheilt wird, sollte man meinen, dass bei so einfachen Körpern, wie dies die beiden Propylene sind, gar kein Zweifel darüber herrschen könne, welche Constitution jedem derselben zukomme.

Und in der That, unter Voraussetzung, dass dem ge-

---

[1]) Bei einem Controlversuch in ähnlicher Weise aus gewöhnlichem Propylen dargestelltes Propyljodür destillirte vollständig zwischen 87° bis 92,5° herüber.

wöhnlichen Propylen die in der Formel: $CH_3 - CH = CH_2$ zum Ausdruck gebrachte Constitution zukömmt, würde für das neue Propylen (einer zweiten Voraussetzung nach, nämlich dass in beiden Kohlenwasserstoffen vierwerthiger Kohlenstoff functionire) nur die Formel:

$$H_2C - \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} \right.$$

zulässig sein. Giebt man jedoch zu, dass eines der drei Kohlenstoffatome als zweiwerthig functionire, dann wären die Structur-Formeln:

$$\overset{\text{I.}}{CH_3 - \overset{\|}{C} - CH_3}, \quad \overset{\text{II.}}{CH_3 - CH_2 - \overset{\|}{C}H}, \quad \overset{\text{III.}}{CH_3 - CH = CH_2}, \quad \overset{\text{IV.}}{H_2C \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} \right.}$$

möglich, und die Entscheidung, welche von ihnen dem gewöhnlichen, und welche dem neuen Propylen zuzuschreiben sei, ist dann weniger leicht.

Der Umstand, dass das gewöhnliche Propylen unter Anderen, nach Friedel und Ladenburg[1]), aus Methylchloracetol durch Einwirkung von Natrium entsteht, würde für die erste Formel sprechen, wonach dasselbe als zweifach methylirtes Methylen aufzufassen wäre. Damit stünde auch im vollständigen Einklange die Bildung von secundärem Propyljodür aus gewöhnlichen Propylen und HJ. Der Umstand hingegen, dass aus gewöhnlichem Propylen durch Vereinigung mit Chlor ein von dem Methylchloracetol verschiedenes Chlorür entsteht (und ebenso durch Vereinigung mit Brom ein von dem Methylbromacetol verschiedenes Bromür), so wie die Umwandelbarkeit des Propylenbromürs in Glycol und gewöhnliche Milchsäure, sprechen wiederum zu Gunsten der Formel III, mit welcher ebenso gut die Bildung von secundärem Propyljodür in Einklang gebracht werden kann, wenn man die Regel gelten lässt, dass bei Anlagerungen von HJ, das Jod an das mit der geringsten Menge Wasserstoffs verbundene Kohlenstoffatom trete.

---

[1]) Bull. soc. chem. [2] 8, 146, u. Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 47.

Ob in den beiden Propylenen überhaupt ein Kohlenstoffatom als zweiwerthig functionirend angenommen werden kann, darüber schien mir das Verhalten der beiden Propyljodüre gegenüber Kalihydrat Aufschluss geben zu können.

Die Lostrennung der Elemente des Jodwasserstoffs kann nämlich entweder in der Weise stattfinden, dass — wie dies allgemein angenommen wird — das Jodatom von einem, und das Wasserstoffatom von einem benachbarten Kohlenstoffatome entnommen wird, in welchem Falle aus beiden Jodüren ein und dasselbe Propylen entstehen müsste im Sinne der Gleichungen:

$$CH_3-CH\,H\,-CH_2\,J = CH_3-CH=CH_2+HJ$$

$$CH_3-CH\,J\,-CH_2\,H = CH_3-CH=CH_2+HJ$$

oder aber, es könnte Jod und Wasserstoff von ein und demselben Kohlenstoffatome sich lostrennen, in welchem Falle zwei verschiedene Propylene entstehen müssten, wie aus den Gleichungen:

$$CH_3-CH_2-CH\,HJ = CH_3-CH_2-\overset{||}{C}H+HJ$$

$$CH_3-C\,HJ\,-CH_3 = CH_3-\overset{||}{C}-CH_3+HJ$$

zu ersehen ist.

Endlich wäre noch der Fall denkbar, dass die beiden Jodüre gegen Kalihydrat, hinsichtlich Abspaltung von Jodwasserstoff, sich verschieden verhalten, in welch letzterem Falle jedoch ebenfalls zwei verschiedene Propylene resultiren müssten nach den Gleichungen:

$$CH_3-CH_2-CH\,HJ = CH_3-\overset{||}{C}H_2-CH+HJ$$

$$CH_3-CH\,J\,-CH_2\,H = CH_3-CH=CH_2+HJ$$

oder

$$CH_3-CH\,H\,-CH_2\,J = CH_3-CH=CH_2+HJ$$

$$CH_3-C\,HJ\,-CH_3 = CH_3-\overset{||}{C}-CH_3+HJ$$

Hinsichtlich des Verhaltens der beiden Propyljodüre

gegenüber Kalihydrat fand ich zwar Angaben[1]), wonach zu schliessen wäre, das aus beiden ein und dasselbe, und zwar das gewöhnliche Propylen entsteht, demungeachtet hielt ich es nicht für überflüssig, mich hiervon persönlich zu überzeugen. Ich habe deshalb einerseits normales, aus Gährungspropylalkohol mittelst Jodwasserstoff dargestelltes Propyljodür, andererseits secundäres, aus (durch Reduction von reinem Aceton mittelst Natrium gewonnenem) Isopropylalkohol in gleicher Weise bereitetes Jodür auf Kalihydrat in wässriger und alkoholischer Lösung einwirken lassen. Im ersteren Falle fand weder beim primären noch beim secundären Jodür Einwirkung statt, in alkoholischer Lösung aber wurde, ebenso aus einem, wie auch dem andern Jodür ein und dasselbe Propylen, und zwar das gewöhnliche gewonnen, welches von Brom leicht und vollständig absorbirt wurde, und ein unter dem Drucke von 726 Mm. bei 140,5° — 141,5° siedendes Propylenbromür lieferte, dessen specifisches Gewicht = 1,9267 bei 19,5° (gegen Wasser von derselben Temperatur) gefunden wurde.

Gegenüber diesem Verhalten der beiden Propyljodüre kann demnach kein Zweifel mehr darüber herrschen, dass die für das gewöhnliche Propylen allgemein gebrauchte, von Erlenmeyer herrührende Formel: $CH_3CH = CH_2$ die richtige ist. Für das neue Propylen würde demnach nur zwischen den Formeln:

$$CH_3—CH_2—\overset{||}{C}H \quad \text{und} \quad H_2C\begin{cases}CH_2 \\ | \\ CH_2\end{cases}.$$

die Wahl zu treffen sein.

Gegen die erstere Formel spricht der Umstand, dass aus dem neuen Propylen durch Vereinigung mit Brom, Trimethylenbromür entsteht, über dessen Constitution gegenüber der Umwandlung desselben in Trimethylenalkohol und der Oxydirbarkeit dieses letzteren zu Aethylenmilchsäure,

---

[1]) Die eine bezüglich des Isopropyljodürs von Erlenmeyer, Ann. Chem. Pharm. 139, 228; die andere bezüglich des norm. Propyljodürs von Chancel, Ann. Chem. Pharm. 151, 305.

sowie nach der Beobachtung, dass der Trimethylenalkohol in γ-Oxybuttersäure, wovon an einem anderen Orte die Rede sein soll, vermittelst einfacher Reactionen überführbar ist, kein Zweifel herrschen kann. Von einem nach der Formel: CH_3—CH_2—$\overset{|}{C}H$ constituirten Propylen wäre übrigens zu erwarten, dass es durch Vereinigung mit Chlor ein Chlorür von der Formel: CH_3—CH_2—$CHCl_2$, d. i. das bekannte Propylidenchlorür gäbe. Nun ist zwar allerdings das Gegentheil hiervon nicht experimentell bewiesen worden, — dem Verhalten des neuen Propylens gegenüber Brom, und der Ueberführbarkeit des dabei resultirenden Trimethylenbromürs in das bei 119,5° siedende Trimethylenchlorür nach, kann es jedoch kaum zweifelhaft sein, dass das neue Propylen sich mit Chlor nicht zu Propylidenchlorür, sondern zu dem entsprechenden Trimethylenchlorür verbinden werde. Es bliebe sonach für das neue Propylen, nur die Formel:

$$H_2C\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CH_2\end{array}\right.$$

übrig, und der Name „Trimethylen" gerechtfertigt selbst für den Fall, dass man in demselben sogenannte freie Valenzen annehmen wollte, wofür aber dem Verhalten des Trimethylens nach vorläufig kein Grund vorhanden ist.

Schliesslich sei mir gestattet, Herrn Joseph Frühling, welcher so freundlich war, eine grössere Parthie Glyceringährungsrückstände auf Trimethylenalkohol aufzuarbeiten, und auch sonst bei der vorliegenden Untersuchung mir behülflich gewesen ist, hiermit meinen besten Dank auszusprechen.

Ueber Aethylenchlorbromid und Abkömmlinge des Aethylenchlorsulfocyanids;

von

Dr. J. W. James.

Im Anschluss an meine vor drei Jahren über Aethylenchlorsulfocyanid mitgetheilten Versuche[1]) berichte ich im Folgenden über weitere, darauf bezügliche Beobachtungen.

Darstellung des Aethylenchlorbromids nach Maxwell Simpson.

Kurz nachdem es mir gelungen war, das Aethylenchlorsulfocyanid aus dem nach der Lössner'schen Methode dargestellten Aethylenchlorbromid zu erhalten, schlug Maxwell Simpson eine andere Methode zur Darstellung der letzteren Verbindung vor, mit Hülfe deren (nach Vornahme einiger kleiner Abänderungen) es mir möglich war, bedeutend besser, schneller und leichter zu arbeiten. Vor allem ist die 70 pCt. betragende Ausbeute von bei 107°—108° siedendem, reinem Chlorbromid bemerkenswerth.

Da über diese vorzügliche Methode in den verschiedensten chemischen Journalen nur aus den „Proceedings of the Royal Society of London" kurz referirt worden ist, und da durch meine Beobachtung, nach welcher es möglich ist, in dem Aethylenchlorbromid das Brom allein durch ein zusammengesetztes negatives Radical zu ersetzen, die gemischten Haloïdderivate der Aethylenreihe ein neues Interesse gewonnen haben, so erlaube ich mir die Beschreibung der Methode in der Uebersetzung mitzutheilen:

Simpson sagt: „500 „grains" Brom (etwas mehr wie 32 Grm.) werden in 4 „Fluid ounces" einer Mischung von gleichem Volumen starker Salzsäure[2]) und Wasser gelöst (?). Die Lösung wird in einen Kolben mit langem Hals gebracht,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 351 ff.

[2]) Sowohl in der Originalabhandlung, als auch in den Referaten wird „Unterchlorige Säure" angegeben, was natürlich ein Druckfehler ist.

mit Eis umgeben und dann durch Wasser gereinigtes Chlor unter häufigem Schütteln so lange in dieselbe geleitet, bis dieses nicht mehr absorbirt wird. Auf diese Weise geht keine Spur von Brom verloren, noch wird während des Durchleitens des Chlors irgend ein festes Hydrat gebildet. Leitete ich darauf Aethylen in diese häufig durchgeschüttelte und mit kaltem Wasser umgebene Flüssigkeit, so erhielt ich eine grosse Menge eines Oels, welches von der sauren Lösung getrennt, mit Kalilauge gewaschen und dann destillirt wurde. Fast die ganze Menge ging zwischen 106° — 110° über, meistens zwischen 108°—110°."

Als ich zuerst diese Methode anwandte, um eine grosse Menge des Chlorbromids zu erhalten, brachte ich 500 Grm. Brom in einen passenden, mit Eis umgebenen Kolben mit 30 „Fluid ounces" Salzsäure und dem gleichen Volum Wasser zusammen und leitete nach der von Simpson angegebenen Weise Chlor und Aethylen in die Flüssigkeit. Nach Vollendung der Operation erhielt ich eine grosse Menge eines Oeles, von welchem ein Theil nach dem Waschen und Trocknen von 109°—112° überging; ein grösserer Theil jedoch von 112°—115° siedete. Die Ausbeute von reinem und unreinem Oel betrug zusammen kaum über 50 pCt., während nur wenige Gramm bei 106°—108° destillirten, dem Siedepunkt des nach der Lössner'schen Methode dargestellten Aethylenchlorbromids. Hierauf liess ich auf das von 109°—112° siedende Product Schwefelcyankalium in der unten beschriebenen Weise einwirken und erhielt dadurch nur eine geringe Menge von Aethylenchlorsulfocyanid, in grösster Menge aber das Disulfocyanid $C_2H_4(SCN)_2$. Das bei 112° bis 115° destillirende Oel lieferte nur Spuren oder gar kein Chlorsulfocyanid und in grösster Menge das Disulfocyanid, von dem ersteres nicht getrennt werden konnte. Trotz der obigen Thatsache konnte ich nicht glauben, dass dieses nur ca. 4° höher, als jenes früher angewandte Chlorbromid, siedende Product einen so bedeutenden Einfluss auf die Bildung der in Frage kommenden Substanz haben sollte. Jedoch eine grosse Zahl von Versuchen, bei denen ich absoluten Alkohol zur Anwendung brachte, zeigte mir, dass dieses in

der That der Fall sei, weil das nach der Simpson'schen Methode in geringer Menge erhaltene und bei 107°—108° siedende Chlorbromid das Chlorsulfocyanid in ebenso grosser Menge, als das nach Lössner dargestellte, entstehen liess. Dieser letztere Versuch überzeugte mich, dass keine isomere Verbindung gebildet wird, sondern dass wahrscheinlich das höher siedende Chlorbromid Aethylendibromid beigemengt enthält. Die bei der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung des höher siedenden Aethylenchlorbromids gefundenen Zahlen, obgleich dieselben nicht sehr von den für C_2H_4ClBr berechneten abwichen, liessen dennoch vermuthen, dass dieses der Fall sei, da weniger Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden wurde. Um diese Vermuthung zu bestätigen, liess ich auf 200 Grm. Aethylendibromid weniger als die berechnete Menge von Antimonpentachlorid (nur 130 Grm., ber. 159) einwirken, um so Aethylendibromid überschüssig zu haben. Ich erhielt ein Chlorbromid, welches höher als reines, nämlich von 109°—111° siedete, und aus welchem nur kleine Mengen von Aethylenchlorsulfocyanid dargestellt werden konnten.

Auch schien mir die Temperatur, bei der Chlor in die Flüssigkeit geleitet wird, einen Einfluss auf den Siedepunkt und die Ausbeute des Chlorbromids zu haben. In Folge dessen führte ich einen neuen Versuch aus und brachte 200 Grm. Brom mit 24 „Fluid ounces" Salzsäure und Wasser zu gleichen Volumen in einen Kolben zusammen, umgab diesen mit kleinen Stückchen Eis und liess ihn eine halbe Stunde stehen, ehe ich Chlor einleitete. Die Temperatur der Flüssigkeit betrug dann 2°.

Unter häufigem Durchschütteln wurde jetzt erst mit dem Einleiten des Chlors begonnen, und diese Operation so lange fortgesetzt bis alles ungelöste Brom verschwunden und Sättigung eingetreten war. Das nach dem Einleiten von Aethylen gebildete Oel, welches sich zu Boden gesetzt hatte, wurde nach dem Waschen mit alkalischem Wasser getrocknet und destillirt. Auf diese Weise wurden aus 200 Grm. Brom 140 Grm. des bei 107°—109° siedenden (also reinen) Aethylenchlorbromids erhalten. Andere Versuche haben eine noch grössere Ausbeute ergeben, aber nicht mehr als 70 pCt. der berechneten Menge. Die Quantität von Aethylenchlorsulfocyanid, welche aus dem so erhaltenen Product gewonnen wurde, war dieselbe wie die aus dem nach der Lössner'schen Methode dargestellten Chlorbromid, obgleich obige Verbindung etwas höher siedete.

Wendet man sehr viel fein gestossenes Eis an und lässt

den Kolben in demselben so lange stehen bis die Temperatur der Flüssigkeit fast bis 0° gesunken ist, ehe man Chlor einleitet, so wird es möglich, grössere Mengen von Brom, etwa 500 Grm., zur Anwendung zu bringen. Das so gebildete Aethylenchlorbromid destillirt zum grössten Theil bei 107°—109°; doch ist die Ausbeute eine kleinere; es scheint daher vortheilhafter, mit geringeren Mengen von Brom zu operiren. Als rathsam erwies es sich ferner, das Einleitungsrohr in das Brom eintauchen zu lassen, da letzteres dann viel schneller verschwindet.

Aus obigen Versuchen ist zu folgern, dass die Temperatur, bei der das Chlor eingeleitet wird, von grosser Wichtigkeit sowohl für eine gute Ausbeute, als auch für ein zur weiteren Verarbeitung brauchbares Product ist.

Verhalten des Aethylenchlorsulfocyanids.[1])

Alkoholisches Ammoniak wirkt auf Aethylenchlorsulfocyanid bei 100° unter Abscheidung von Chlorammonium ein; das in Lösung enthaltene Produkt ist ein unkrystallisirbarer, nicht unzersetzt destillirender Syrup.

Einwirkung von schwefligsaurem Natron auf Aethylenchlorsulfocyanid. Bildung von Sulfocyanäthylsulfonsäure $C_2H_4(SCN), SO_2OH$.

Das Natriumsalz dieser neuen Säure wird mit mehr oder weniger Natriumchlorid und -sulfat vermischt erhalten durch Erwärmen des Aethylenchlorsulfocyanids mit einer wässrigen Lösung von neutralem schwefligsaurem Natron auf dem Sandbade. Besser ist folgendes Verfahren:

20 Grm. Aethylenchlorsulfocyanid wurden in einen Stöpselcylinder mit einer nicht zu concentrirten, wässrigen Lösung von 20 Grm. krystallisirtem schwefligsaurem Natron zusammengebracht. Die Flüssigkeit färbt sich sofort rosenroth und nimmt in kaum einer Stunde eine carminrothe Farbe an. Der Cylinder wurde nun unter häufigem Durchschütteln dem directen Sonnenlicht ausgesetzt; während eines Zeitraums von einem Tage war alles Oel unter Bildung eines braunen amorphen Körpers verschwunden, den ich nicht näher untersucht habe. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde filtrirt, mit ausgeglühter Thierkohle geschüttelt und abermals filtrirt; sie war jetzt fast farblos geworden. Dann wurde dieselbe unter Hinzufügung von wenig verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, um noch unzersetztes Natriumsulfit zu zerstören, in Wasser gelöst und ein

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 20, 352.



Theil von Chlornatrium und schwefelsaurem Natron durch Krystallisation entfernt.

Eine Analyse des Rückstandes zeigte zur Genüge, dass das Natriumsalz einer neuen Säure in demselben zu ca. 60 pCt. vorhanden war, dessen Bildung durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_2H_4Cl\,SCN + Na_2SO_3 = C_2H_4SCN\,SO_3Na + NaCl.$$

Eine Trennung des gebildeten Salzes von den unorganischen Beimengungen durch Alkohol war nicht möglich, da ersteres in demselben unlöslich ist.

Die oben erwähnte Analyse des bei 100° getrockneten Rückstandes ergab $NaCl$, Na_2SO_4 und ein organisches Salz.

Der Mittelwerth von zwei Chlorbestimmungen lieferte 24,35 % $NaCl$, und von zwei Schwefelsäurebestimmungen 16,00 % Na_2SO_4; es berechnen sich daraus 40,35 % Verunreinigungen.

Eine Stickstoffbestimmung des unreinen Salzes ergab folgende Resultate:

I. 0,226 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten nach Will-Varrentrapp'schen Methode 0,0745 Grm. Platin, entsprechend 0,01058 Grm. Stickstoff.

II. 0,3357 Grm. Substanz gaben, in derselben Weise behandelt, 0,1060 Grm. Platin, entsprechend 0,0150 Grm. Stickstoff.

Diese Werthe ergeben nach Abzug der zu 40,35 % gefundenen Verunreinigungen Zahlen, welche sehr nahe mit den berechneten Werthen des Stickstoffs in der Verbindung $C_2H_4SCN\,SO_3Na$ übereinstimmen.

0,226 — 0,0912 (= $NaCl + Na_2SO_4$) = 0,1348 Grm. reines Salz.
0,3357 — 0,1354 (= „ „ = 0,2003 „ „ „

Berechnet für $C_2H_4<^{SO_3Na}_{SCN}$		Gefunden. I.	II.
N	7,40 %	7,84	7,48

Die Salzmischung zieht an der Luft sehr stark Wasser an und verwandelt sich mit concentrirter Salpetersäure unter heftiger Einwirkung wahrscheinlich in ein saures Salz der Aethylendisulfonsäure: $C_2H_4<^{SO_3Na}_{SO_3H}$ um.

Salze der β-Chloräthylsulfonsäure.

Die Leichtigkeit, mit der die β-Chloräthylsulfonsäure aus dem Aethylenchlorsulfocyanid[1]) erhalten werden kann, veranlasste mich, einige ihrer Salze und das Chlorid darzustellen.

Die Salze gewinnt man durch Behandeln der β-Chloräthylsulfonsäure mit den kohlensauren Salzen der Metalle, resp. durch Zersetzung von β-chloräthylsulfonsaurem Baryt mit schwefelsauren Salzen.

Das Kalisalz krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung in zarten, wasserfreien Nadeln. — Das Baryt-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 20, 354.

salz: $(C_2H_4ClSO_2)_2O_2Ba + 2H_2O$ wurde früher (a. a. O. S. 354) beschrieben.

Das Strontiumsalz, $(C_2H_4ClSO_3)_2Sr + 2H_2O$, kann leicht dadurch hergestellt werden, dass man eine wässrige Lösung der Säure mit einem Ueberschuss von in Wasser suspendirtem Strontiumcarbonat versetzt. Dasselbe krystallisirt in Nadeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1896 Grm. des zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,017 Grm. Wasser.

II. 0,2842 Grm. gaben nach dem Erhitzen bis zur Rothgluth und Behandeln mit Schwefelsäure 0,1252 Grm. $SrSO_4$, entsprechend 0,0596 Grm. Strontium.

	Berechnet.	Gefunden.
Sr	21,29 %	21,00 %
$2H_2O$	8,76 „	8,96 „

Das Zinksalz, $(C_2H_4ClSO_3)_2Zn + 6H_2O$, krystallisirt in Blättchen und ist in absolutem Alkohol und Aether unlöslich, löslich dagegen in verdünntem Alkohol.

0,094 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,022 Grm. Wasser = 23,40 %, berechnet für $6H_2O$ 23,47 %.

Das Kupfersalz, $(C_2H_4ClSO_3)_2Cu + 4H_2O$, gewinnt man in schönen, viereckigen, blauen Tafeln des triklinen Systems, welche in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind. Von seinen vier Molekülen Krystallwasser gehen zwei unter Hellerwerden der Farbe bei 100° fort, die übrigen erst zwischen 120°—125°. Das Salz sieht dann weiss aus. Höher als 125° erleidet es geringe Zersetzung.

I. 0,338 Grm. Salz verloren bei 100° 0,032 Grm., und beim Erhitzen auf 125° betrug der Gesammtverlust 0,0575 Grm.

II. 0,3015 Grm. verloren bei 100° 0,0280 Grm. und bei 125° 0,048 Grm.

Berechnet		Gefunden	
$(C_2H_4ClSO_3)_2Cu + 4H_2O$.		bei 100°.	bei 125°.
$2H_2O$ 8,53 %; $4H_2O$ 17,06 %	I.	9,46	16,86
	II.	9,28	16,08

β-Chloräthylsulfonsäure-Chlorid, $C_2H_4ClSO_2Cl$, durch die Einwirkung der berechneten Menge von Fünffach-Chlorphosphor auf 50 Grm. chloräthylsulfonsaures Kali dargestellt und durch Destillation gereinigt, siedet bei 200° bis 203° (uncorr.).

Durch Einwirkung von Ammoniakgas auf das in Aether gelöste Chlorid entsteht unter Abscheidung von Chlorammonium ein chlorfreies, stickstoff- und schwefelhaltiges Oel, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist.

Da durch obige Reaction wider Erwarten nicht das Amid der Chloräthylsulfonsäure entsteht, so wurde der Versuch gemacht, aus Aethylsulfonsäurechlorid mittelst Ammoniak das Amid der Aethylsulfonsäure darzustellen, was ohne Schwierigkeit gelang. Dasselbe krystallisirt aus der ätherischen Lösung in langen glänzenden, bei 58° schmelzenden Prismen, löst sich in Wasser, Alkohol, Aether.

0,4080 Grm. gaben 48 Ccm. Stickstoff bei 26° und 754 Mm. Barometerstand, entsprechend 12,86 %; das Amid enthält 12,84 % N.

Bristol, October 1882.

Vorläufige Mittheilung;

von

Dr. Wilh. Ostwald,

Professor am Polytechnicum zu Riga.

Veranlasst durch die im letzten Hefte der Berichte der Berl. chem. Ges. enthaltenen Notizen von Menschutkin und L. Meyer, Untersuchungen über die Bildung und Zerlegung der Amide, resp. Anilide betreffend, theile ich mit, dass ich seit einem halben Jahre mich mit ähnlichen Arbeiten über die Einwirkung von Säuren auf Amide, speciell Acetamid, beschäftige. Es bildet sich, wie bekannt, bei dieser Einwirkung Ammoniaksalz; die Geschwindigkeit der Umwandlung ist von der Natur der Säure abhängig und steht in einer sehr einfachen Beziehung zu der Grösse, welche ich die relative Affinität genannt habe; sie ist nahezu proportional dem Quadrat derselben.

Die analytische Methode zur Bestimmung des Ammoniaksalzes neben unzersetztem Amid besteht in der Behandlung mit unterbromigsaurem Natron im Azotometer, durch welche das Amid keine Veränderung erleidet, während der Stickstoff des Ammoniaks momentan entwickelt wird.

Ich bin auf diesem Wege zu einer Messung von Affinitätsgrössen durch die entsprechenden Geschwindigkeiten gelangt, während die bisher benutzten Methoden chemisches Gleichgewicht, d. h. die Geschwindigkeit Null voraussetzten. An die bisher fast ausschliesslich gepflegte chemische Statik schliessen sich hier in consequenter Entwickelung die Anfänge einer chemischen Dynamik an.

Die ausführliche Mittheilung meiner Versuchsergebnisse hoffe ich in kurzer Frist machen zu können.

Riga, October 1882.

Untersuchungen über die Aluminate und basischen Haloïdsalze des Bariums, sowie Notizen über Barythydrat und die Haloïdsalze des Bariums;

von

Dr. Ernst Beckmann.

[Aus d. chem.-pharm. Laborat. d. techn. Hochschule zu Braunschweig.]

I. Ueber die Aluminate des Bariums.

Durch die Beobachtung, dass im Gange der qualitativen Analyse zur Aufsuchung der Thonerde, statt der allgemein gebräuchlichen Natronlauge, mit Vortheil eine Lösung von Barythydrat (Barytwasser) dienen könne[1]), wurde ich veranlasst, von Neuem Versuche über die Einwirkung von Barytlösung auf Thonerdehydrat anzustellen.

Alsbald fand sich, dass Thonerde mit Baryt krystallisirende Verbindungen bildet, welche, insbesondere wegen ihrer mittleren Löslichkeit, sich bequemer als andere Aluminate isoliren und handhaben lassen. Die gewonnenen Bariumaluminate luden zu einem eingehenden Studium um so mehr ein, als über diese und verwandte Substanzen nur ziemlich spärliche, vielfach unsichere Angaben vorlagen, und erwartet werden durfte, dass die Untersuchung der Bariumaluminate orientirenden Werth auch für spätere Bearbeitungen schwieriger zu behandelnder, weniger gut charakterisirter Aluminate haben würde.

Von diesen finden einige, besonders Thonerdenatron, in der Technik bereits weitgehende Verwendung; aber auch Bariumaluminat bürgert sich, wie es scheint, in der Färberei, Druckerei und Zuckerindustrie mehr und mehr ein.

Die über Bariumaluminat vorliegenden wenigen Mittheilungen stehen unter einander in keinem Zusammenhange; nirgend begegnet man einem Anlehnen an frühere Beobachtungen oder einer Berücksichtigung von anderer Seite erhaltener, abweichender Resultate. Eine kurze chronologische Zusammenstellung möge über die bezüglichen, bisherigen Veröffentlichungen unterrichten.

---

[1]) Näheres darüber in einer späteren Abhandlung.

Dass Thonerde und Baryt sich mit einander zu verbinden vermögen, ist zuerst im Jahre 1799 von Vauquelin[1]) beobachtet worden. Kochen von gefällter Thonerde mit Barytwasser lieferte Lösungen und Rückstände, welche Thonerde und Baryt enthielten.

Unverdorben[2]) will 1824 gefunden haben, dass Chlorbarium aus einer „neutralen" Lösung von Thonerdekali ein gallertartiges Pulver der Zusammensetzung Al_2O_3BaO, aus einer überschüssiges Alkali enthaltenden Lösung aber die Verbindung Al_2O_32BaO fälle.

Durch Glühen von Thonerde mit kohlensaurem Baryt und Borsäure gewann Ebelmen[3]) 1848 vermeintlich einen krystallisirten Thonerdebaryt, erkannte aber 1851[4]) sein Product als reine Thonerde.

Nach einer 1859 von Tissier[5]) gemachten Angabe entsteht beim Vermischen der Lösung eines Barytsalzes mit einer Lösung von Thonerdenatron (von Unverdorben beobachtetes) unlösliches Bariumaluminat nicht.

In demselben Jahre sucht Beketoff[6]) für seine Beobachtung, dass bei der Zersetzung von Aluminium-Barium-durch Wasser letzteres keine alkalische Reaction annehme, in der Entstehung von Thonerdebaryt eine Erklärung.

Mitscherlich[7]) findet 1861, dass geglühte Thonerde von weissglühendem Baryt mit Leichtigkeit aufgelöst werde und der resultirende Thonerdebaryt in Wasser etwas, in Salzsäure leicht löslich sei.

Wie Sainte-Claire-Deville[8]) 1862 vorläufig mittheilt, bildet sich bei der Einwirkung von überschüssigem Baryt auf gelöste schwefel saure Thonerde, sowie beim Glühen von salpetersaurem oder kohlensaurem Baryt mit Thonerde ein in ungefähr 10 Theilen Wasser löslicher, krystallisirbarer Thonerdebaryt von annähernd der Zusammensetzung $Al_2O_3BaO.4H_2O$.

Fast gleichzeitig gelingt es Gaudin[9]), in Wasser lösliches Bariumaluminat darzustellen, indem er Mischungen aus Thonerde und Chlorbarium oder aus Thonerde, schwefelsaurem Baryt und Kohle unter Ueberleiten von Wasserdampf glüht. Dabei findet er (in Uebereinstimmung mit Tissier), dass verdünnte Lösungen von Kali- und Natronaluminat durch lösliche Barytsalze nicht gefällt werden. Eine

---

[1]) Vauquelin, Ann. de chimie **29**, 270.

[2]) Unverdorben, Trommsdorff's neues Journal d. Pharm., **9**. Bd. 1. Stück, 280 u. Pogg. Ann. **7**, 323.

[3]) Ebelmen, Ann. chim. phys. [3] **22**, 227.

[4]) Ebelmen, das. [3] **33**, 66.

[5]) Tissier, Compt. rend. **48**, 627.

[6]) Beketoff, Ann. Chem. Pharm. **110**, 376.

[7]) Mitscherlich, dies. Journ. **83**, 488.

[8]) Sainte-Claire-Deville, Compt. rend. **54**, 327.

[9]) Gaudin, das. **54**, 687.



Gewinnung des löslichen Aluminates in reinem Zustande ist nicht versucht worden.

Im Nachfolgenden werde ich über meine Untersuchungen ausführlich berichten.[1])

I. Verhalten von Thonerdehydrat[2]), Chloraluminium, Aluminium gegen Barytlösung und von Aluminium-Barium gegen Wasser.

1. Einwirkung von Barytlösung auf frisch bereitetes Thonerdehydrat.

Vauquelin[3]) folgert aus Versuchen, welche übrigens mit nicht ganz reinen Materialien angestellt sein dürften, dass beim Zusammenbringen passender Mengen von gefälltem Thonerdehydrat und Baryt eine in Wasser unlösliche Verbindung entstehe, welche durch grössere Mengen Baryt in eine lösliche Substanz übergeführt werden könne.

Nach meinen Erfahrungen entsteht dagegen bei der Einwirkung von Barytwasser auf Thonerdehydrat, gleichviel ob jenes oder dieses im Ueberschuss vorhanden ist, zunächst nur lösliches Aluminat von annähernd der Zusammensetzung Al_2O_3BaO. aq.

Erhitzt man aber die erstentstandene Lösung längere Zeit hindurch mit überschüssigem Thonerdehydrat, so wird

---

[1]) Bei der Analyse von Bariumaluminaten ist der Baryt aus schwach salzsaurer Lösung durch Schwefelsäure, die Thonerde aus dem Filtrate, in einer Platinschale, durch Ammon gefällt worden. Kohlensäure wurde gewöhnlich mit Salzsäure freigemacht, über Natronkalk geleitet und aus der Gewichtszunahme des letzteren ermittelt. Chlor, Brom und Jod kamen als Silberverbindungen zur Wägung.

[2]) In der Folge sind bezeichnet mit

a) Thonerdehydrat: die wasserhaltige bezw. gallertartige Thonerde,
b) wasserfreie Thonerde: die Substanz Al_2O_3,
c) Barythydrat: „ „ $BaO . 9H_2O$,
d) getrocknetes Barythydrat: die Substanz $BaO . H_2O$,
e) wasserfreier Baryt: „ „ BaO.
(c–e: s. weiter unten.)

Wo die unbestimmteren Benennungen Baryt und Thonerde Anwendung gefunden haben, kann über deren Bedeutung kein Zweifel herrschen.

[3]) Vauquelin, Ann. de chimie 29, 270.

nachträglich etwas unlösliches Aluminat gebildet. Dabei ändert sich das gegenseitige Verhältniss von Baryt und Thonerde in der Lösung; gleichzeitig mit dem Baryt scheidet sich nämlich auf je 1 Mol. desselben mehr als 1 Mol. Thonerde ab. Die dadurch in der Lösung stattfindende relative Anreicherung des Baryts kann durch das im Ueberschuss verwendete Thonerdehydrat nicht ganz verhindert werden, weil es in der Hitze seine Löslichkeit eingebüsst hat.

Schon bei längerem Verweilen unter Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird Thonerdehydrat schwerer löslich. Auf käufliches, stark wasserhaltiges Thonerdehydrat wirkt Barytlösung nur sehr langsam ein.

Behufs Gewinnung eines leichtlöslichen Thonerdehydrats wurde eine wässerige Lösung von 4,7 Grm. reinem Kalialaun mit 5 Grm., d. h. einer zur Ausfällung der Schwefelsäure etwas mehr als hinreichenden Menge, Chlorbarium versetzt und das vom schwefelsauren Baryt resultirende, auf 250 Ccm. gebrachte Filtrat in der Kälte zu überschüssiger, mit Wasser bis zu demselben Volumen verdünnter Ammonflüssigkeit gefügt, aus welcher zuvor die Kohlensäure durch etwas Chlorbarium beseitigt worden war. Das abgeschiedene Thonerdehydrat liess sich mit kaltem Wasser leicht vollkommen auswaschen.

1.[1]) Als dieses Präparat mit überschüssiger, kalter Barythydratlösung 1 = 15 (auf je 1 Mol. Al_2O_3 kamen 11,96 Mol. BaO) vermischt und sodann kurze Zeit hindurch erhitzt wurde, hinterblieb pulveriger, nur Spuren von Thonerde führender, kohlensaurer Baryt.

Der in Salzsäure unter Aufbrausen leicht lösliche **Rückstand** lieferte:

0,1078 Grm. $BaSO_4$ = 0,0708 Grm. (= 13,62 Mol.) BaO
und 0,0035 „ (= 1,0Q „) Al_2O_3.

Die **Lösung** gab:

4,8987 Grm. $BaSO_4$ = 3,2167 Grm. (= 11,93 Mol.) BaO
und 0,1815 „ (= 1,00 „) Al_2O_3.

Die zur Bildung der erhaltenen beträchtlichen Menge kohlensauren Baryts erforderliche Kohlensäure ist durch das Thonerdehydrat zugeführt worden, welches dieselbe bei seiner Herstellung unter Mitwirkung des Ammons dem Waschwasser entzogen hat.

In Bestätigung des Gesagten wurden bei den Versuchen **2.** u. **3.** mit Thonerdehydrat, welches unter Verwendung ausgekochten und bei

---

[1]) Um auf die einzelnen Versuche und Präparate bequem verweisen zu können, sind dieselben durch fett gedruckte Zahlen numerirt. Für einen Versuch und das dabei erzielte Präparat gilt dieselbe Zahl.

Luftabschluss wieder erkalteten Wassers hergestellt war, nur sehr wenig Kohlensäure enthaltende Rückstände gewonnen. Die Bildung einer geringen Menge kohlensauren Baryts in Folge der Einwirkung atmosphärischer Kohlensäure lässt sich beim Operiren mit alkalischen barythaltigen Flüssigkeiten schwer vermeiden.

2. Als auf annähernd die gleiche Menge Thonerdehydrat wie in Versuch 1, unter den dort angegebenen Bedingungen, nur soviel Barythydrat (auf je 1 Mol. Al_2O_3 kamen 1,16 Mol. BaO) einwirkte, dass ein geringer Theil der Thonerde ungelöst blieb, ging aller Baryt, mit Ausnahme des durch atmosphärische Kohlensäure gefällten, in die Lösung über.

Der Rückstand lieferte:

0,0090 Grm. CO_2, äquivalent 0,0313 Grm. (= 1,03 Mol.) BaO,
0,0405 „ $BaSO_4$ = 0,0266 „ (= 0,87 „) „
und 0,0205 „ (= 1,00 „) Al_2O_3.

Die Lösung gab:

0,5272 Grm. $BaSO_4$ = 0,3462 Grm. (= 1,19 Mol.) BaO
und 0,1960 „ (= 1,00 „) Al_2O_3.

3. Abweichend vom vorigen Versuche, lieferte ein 120 Grm. betragendes Gemisch von viel Thonerdehydrat und einer wässerigen Lösung von wenig Barythydrat (auf je 1 Mol. Al_2O_3 kamen 0,46 Mol. BaO) nach zweistündigem Erhitzen im Wasserbade einen Rückstand, welcher auch nach möglichstem Auswaschen zwar nicht gerade viel, aber immerhin weit mehr Baryt enthielt, als davon durch atmosphärische Kohlensäure unlöslich gemacht sein konnte. Das Ungelöste hatte noch vollkommen das Aussehen von Thonerdegallerte. In der Lösung waren auf je 1 Mol. Al_2O_3 1,88 Mol. BaO enthalten, gegenüber 1,19 Mol. BaO bei Versuch 2.

Der Rückstand lieferte:

0,0048 Grm. CO_2, äquivalent 0,0167 Grm. (= 0,02 Mol.) BaO,
0,1632 „ $BaSO_4$ = 0,1072 „ (= 0,14 „) „
und 0,5220 „ (= 1,00 „) Al_2O_3.

Die Lösung gab:

0,4765 Grm. $BaSO_4$ = 0,3129 Grm. (= 1,88 Mol.) BaO
und 0,1120 „ (= 1,00 „) Al_2O_3.

2. Einwirkung von Barytlösung auf eine Lösung von Chloraluminium.

Den Ergebnissen obiger Versuche widerspricht die weitere Angabe Vauquelin's (a. a. O.), dass der durch Barythydrat in einer Lösung von Chloraluminium erzeugte, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösliche Niederschlag vor der völligen Auflösung aus Thonerde und Baryt bestehe.

Wie sich indessen gezeigt hat, sind die beim Vermischen beliebiger Mengen von Chloraluminiumlösung und Barythydrat resultirenden Niederschläge immer fast reines Thonerdehydrat. Der Barytgehalt des letzteren ist so gering, dass er wohl als durch atmosphärische Kohlensäure veranlasst betrachtet werden darf. Wird Barytwasser in Chloraluminiumlösung oder auch umgekehrt letztere in ersteres eingetragen, so findet eine Umsetzung im Sinne folgender Gleichung statt:

$$Al_2Cl_6 + 3BaO + \text{Wasser} = Al_2O_3 + 3BaCl_2 + \text{Wasser}.$$

Kommt überschüssiger Baryt zur Verwendung, so löst ungefähr je 1 Molekül desselben 1 Mol. Thonerde auf.

Die Chloraluminiumlösungen wurden aus Lösungen von reinem Kalialaun durch Umsetzung mit einem geringen Ueberschusse von Chlorbarium dargestellt.

10 Grm. der Lösung a enthielten 0,0287 Grm. Al und 0,0410 Grm. Ba
10 Ccm. „ „ b „ 0,0541 „ „ „ 0,0030 „ „

10 Ccm. des verwendeten Barytwassers α enthielten 0,2175 Grm. Ba
10 „ „ „ „ β „ 0,2323 „ „

Nach dem Vermischen der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur wurde mit heissem Wasser verdünnt. Zum Auswaschen der Niederschläge diente ebenfalls heisses Wasser.

4. 19,30 Ccm. Barytwasser α in 20,2490 Grm. Chloraluminiumlösung a eingetragen. Neutralitätspunkt mit Phenolphtaleïn nicht scharf erkennbar.

Der Niederschlag lieferte:

0,0041 Grm. (= 0,02 Mol.) $BaSO_4$ = 0,0024 Grm. Ba
0,1051 „ (= 1,00 „) Al_2O_3 = 0,0561 „ Al.

Die Lösung gab:

0,8510 Grm. (= 75 Mol.) $BaSO_4$ = 0,5004 Grm. Ba
0,0050 „ (= 1 „) Al_2O_3 = 0,0027 „ Al.

Gefunden in Summa.	Berechnet aus dem Gehalte der Lösungen.	
0,5028 Grm.	0,5028 Grm.	Ba
0,0588 „	0,0581 „	Al.

5. Umgekehrt wie vorhin 22,98 Ccm. Chloraluminiumlösung b in 40 Ccm. Barytwasser β eingetragen, d. h. in die nach der Rechnung zur Neutralisation erforderliche Menge.

Der Niederschlag lieferte:	Die Lösung gab:
Spur $BaSO_4$	1,5870 Grm. $BaSO_4$ = 0,9331 Grm. Ba
0,2367 Grm. Al_2O_3 = 0,1264 Grm. Al.	Keine Al_2O_3.

Berechnet aus dem Gehalte der Lösungen.
0,9359 Grm. Ba
0,1243 „ Al.

6. 50 Ccm., d. i. eine überschüssige Menge, Barytwasser β in 22,98 Ccm. Chloraluminiumlösung b eingetragen. Bleibender Niederschlag.

Der Niederschlag lieferte:
0,0159 Grm. (= 0,08 Mol.) $BaSO_4$ = 0,0093 Grm. Ba
0,0840 „ (= 1,00 „) Al_2O_3 = 0,0449 „ Al.
Die Lösung gab: 1,9747 Grm. $BaSO_4$ = 1,1611 Grm. Ba
0,1531 „ Al_2O_3 = 0,0818 „ Al.

Gefunden in Summa.	Berechnet aus dem Gehalte der Lösungen.	
1,1704 Grm.	1,1682 Grm.	Ba
0,1267 „	0,1243 „	Al.

Die Lösung enthält auf je 1 Mol. Al_2O_3 1,11 Mol. BaO.

7. Umgekehrt wie in Versuch 6, 20,2875 Grm. Chloraluminiumlösung a in 25,6 Ccm. Barytwasser α eingetragen. Bleibender Niederschlag.

Der Niederschlag lieferte:
0,0027 Grm. (= 0,09 Mol.) $BaSO_4$ = 0,0016 Grm. Ba
0,0132 „ (= 1,00 „) Al_2O_3 = 0,0070 „ Al.
Die Lösung gab: 1,0882 Grm. $BaSO_4$ = 0,6398 Grm. Ba
0,0960 „ Al_2O_3 = 0,0513 „ Al.

Gefunden in Summa.	Berechnet aus dem Gehalte der Lösungen.	
0,6414 Grm.	0,6400 Grm.	Ba
0,0583 „	0,0582 „	Al.

In der Lösung kommen auf je 1 Mol. Al_2O_3 0,95 Mol. BaO.

7a. Ebenso 20,2875 Grm. Chloraluminiumlösung a in 22,6 Ccm. Barytwasser α eingetragen. Bleibender Niederschlag.

Der Niederschlag lieferte:
0,0060 Grm. (= 0,04 Mol.) $BaSO_4$ = 0,0035 Grm. Ba
0,0663 „ (= 1,00 „) Al_2O_3 = 0,0354 „ Al.
Die Lösung gab: 0,9725 Grm. $BaSO_4$ = 0,5718 Grm. Ba
0,0432 „ Al_2O_3 = 0,0231 „ Al.

Gefunden in Summa.	Berechnet aus dem Gehalte der Lösungen.	
0,5753 Grm.	0,5748 Grm.	Ba
0,0585 „	0,0582 „	Al.

In der Lösung kommen auf je 1 Mol. Al_2O_3 0,93 Mol. BaO.

3. Einwirkung von Barytlösung auf Aluminium.

Die mitgetheilten Versuche über die Einwirkung von Barytlösung auf Thonerdehydrat, insbesondere das S. 387 u. 388 erwähnte Auftreten von unlöslichem Thonerdebaryt liessen die Kenntniss des (meines Wissens bisher noch nicht besprochenen) Verhaltens von Barytlösung gegen Aluminium als wünschenswerth erscheinen. Da letzteres bekanntlich gegen Wasser sehr resistent ist, aber von gelösten alkalischen Erden leicht angegriffen wird, so ermöglicht die Verwendung von mässig überschüssigem Metall an Stelle des Thonerdehydrats eine directe Beobachtung der etwa beim Absättigen von Baryt mit Thonerde sich bildenden, schwer oder nicht löslichen Substanzen.

Natürlich dürfen Abscheidungen, welche bei diesbezüglichen Versuchen auftreten, nur dann ohne Weiteres als Producte der Reaction zwischen Thonerde und Baryt angesehen werden, wenn ganz reine Materialien zur Anwendung gekommen sind.

Reines Aluminium ist aber nicht leicht zu erlangen. Das mir zu Gebote stehende Metall war durch Silicium verunreinigt und musste zur Entstehung unlöslicher kieselsaurer Verbindungen Anlass geben.

Gleich hier sei bemerkt, dass Kieselsäure selbst aus relativ barytreichen Lösungen Thonerde fällt und andererseits auch bei Gegenwart überschüssiger Thonerde Baryt abscheidet. So erzeugt kieselsaures Natron in einem grossen Ueberschuss einer Lösung, worin auf je 1 Mol. Al_2O_3 2 Mol. BaO vorhanden sind, Niederschläge, welche ungefähr 1 Mol. Al_2O_3 und 1 Mol. BaO auf je 2 Mol. SiO_2 enthalten.

8. Ein mit kochendem Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschener Niederschlag gab 0,0490 Grm. (= 1 Mol.) Al_2O_3; 0,1299 Grm. $BaSO_4$ = 0,0853 Grm. (= 1,17 Mol.) BaO und 0,0558 Grm. (= 1,96 Mol.) SiO_2.

Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur.

Wasser von gewöhnlicher Temperatur lässt sowohl Aluminium-Folie wie -Draht unverändert.

Uebergiesst man aber Aluminiumdraht mit Barytwasser, so beginnt alsbald die Auflösung unter Abscheidung von nicht näher untersuchten leichten, schwarzen Flitterchen. Die Flüssigkeit, welche auf den, überschüssig verwendeten, Draht anscheinend nicht mehr wirkt, greift Aluminiumfolie noch lebhaft an.

Wenn auf je 1 Mol. BaO 1 Mol. Al_2O_3 gelöst ist, so verschwindet zwar weiterhin zugefügte Folie noch langsam, jedoch scheidet sich dafür ein undeutlich krystallinisches, fast nur aus Thonerdehydrat bestehendes Pulver ab. Darin ist so wenig Baryt enthalten, dass eine Abscheidung von diesem auf die neben ihm vorhandene Kieselsäure (vgl. Versuch 8) und Kohlensäure zurückgeführt werden kann. Verdünnte Salzsäure löst die Fällung naturgemäss nur schwierig und nicht vollkommen.

Die Flüssigkeit, worin der Niederschlag sich gebildet hat, enthält Thonerde und Baryt nach wie vor in demselben Verhältniss, 1 Mol. : 1 Mol., wie die Flüssigkeiten, welche durch Behandeln von überschüssigem Thonerdehydrat mit Barytlösung zunächst entstehen.

9. Eine Lösung von 0,8650 Grm. Barythydrat in 25 Grm. Wasser und 0,5 Grm. $^1/_2$ Mm. dicker Aluminiumdraht entwickelten nach zwölf Stunden kaum noch Wasserstoff. Als die jetzt hinzugefügte, stets im Ueberschuss erhaltene Aluminiumfolie weitere 24 Stunden eingewirkt hatte, wurde die Mischung filtrirt und der Rückstand mit gekochtem, bei Luftabschluss wieder erkaltetem Wasser, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, ausgewaschen.

Der Rückstand gab (Aluminiumdraht entfernt):

0,0103 Grm.		(= 0,08 Mol.)	CO_2
0,0206 „		(= 0,12 „)	SiO_2
0,0567 Grm. $BaSO_4$ =	0,0372 Grm.	(= 0,09 „)	BaO
und	0,2840 „	(= 1,00 „)	Al_2O_3.

Die Lösung erforderte:

zur Neutralisation 5,06 Ccm. Normal-Salzsäure,

entsprechend	0,3871 Grm.	(= 1,05 Mol.)	BaO,

lieferte:

0,5808 Grm. $BaSO_4$ =	0,3814 „	(= 1,03 „)	BaO
und	0,2488 „	(= 1,00 „)	Al_2O_3.

Gefunden: 0,4186 Grm. BaO = 0,8618 Grm. Barythydrat.
Angewendet: 0,8650 „ „

Einwirkung bei Siedhitze.

Siedendes Wasser verwandelt wohl Aluminiumfolie langsam in Thonerdehydrat, wirkt aber auf Aluminiumdraht nicht ein.

Beim Erhitzen von Barytwasser mit Aluminiumdraht treten zunächst wieder nur die schwarzen Flitterchen auf. Nach einigen Stunden aber, wenn das Metall nicht mehr stark angegriffen wird, scheidet sich eine anscheinend krystallinische Substanz ab, und zwar zum Theil als eine die Gefässwandung bedeckende Kruste, welche in den dünnsten Partien aus mikroskopischen, durchsichtigen, traubigen Gebilden besteht, zum Theil als grobes, grauweisses Pulver.

Die in verdünnter Salzsäure wieder nur schwierig und unvollständig löslichen Fällungen sind nicht gleichartig. Während in der, hauptsächlich aus Thonerdehydrat bestehenden, Krystallkruste Baryt und Kieselsäure in einem Verhältniss anwesend sind, welches von demjenigen im Niederschlage 8 nicht allzusehr abweicht, findet sich in der Gesammtabscheidung weit mehr Baryt, als durch die neben ihm vorhandene Kieselsäure und Kohlensäure unlöslich gemacht sein kann. Hier, wie bei der Einwirkung von heisser Barytlösung auf überschüssiges Thonerdehydrat, muss die Bildung eines schwerlöslichen Thonerdebaryts angenommen werden.

Ganz wie bei dem entsprechenden Versuche (3) mit Thonerdehydrat, enthält die über den Abscheidungen befindliche Flüssigkeit auf je 1 Mol. Al_2O_3 weit mehr als ein Mol. BaO.

10. 0,6450 Grm. Aluminiumdraht, 1,0150 Grm. Barythydrat und 25 Grm. Wasser wirkten 36 Stunden auf einander. Die Abscheidung betrug annähernd 1 Grm.

0,3375 Grm. der erhaltenen krystallinischen **Kruste** gaben:

	0,0115 Grm.	= 3,41 %	(= 0,10 Mol.)	SiO_2
0,0400 Grm. $BaSO_4$	= 0,0263 „	= 7,78 „	(= 0,09 „)	BaO
und	0,1918 „	= 56,83 „	(= 1,00 „)	Al_2O_3.
0,1722 „ derselben Substanz gaben:	0,0557 „	= 32,35 „	(= 3,26 „)	H_2O.
		100,37		

Die Lösung erforderte:
zur Neutralisation 5,13 Ccm. Normal-Salzsäure,
entsprechend 0,3924 Grm. (= 2,05 Mol.) BaO,
lieferte:
0,5677 Grm. $BaSO_4$ = 0,3728 „ (= 1,95 „) BaO
und 0,1288 „ (= 1,00 „) Al_2O_3.

Die analysirte feste Substanz verhielt sich beim Erhitzen ganz ähnlich wie Thonerdehydrat.[1]) Während je einer Stunde verlor dieselbe bei 100° nur eine Spur, bei 140° 12,89 %, bei 250° 25,38 % Wasser. Erst durch heftiges Glühen konnte alles Wasser ausgetrieben werden.

11. 0,5 Grm. Aluminiumdraht, 1 Grm. Barythydrat und 25 Grm. Wasser wirkten 24 Stunden auf einander.

Die gesammte Abscheidung gab (Aluminiumdraht entfernt):
0,0040 Grm. (= 0,13 Mol.) CO_2
0,0158 „ (= 0,88 „) SiO_2
0,1632 Grm. $BaSO_4$ = 0,1072 „ (= 1,00 „) BaO.
Die Lösung erforderte:
zur Neutralisation 5,15 Ccm. Normal-Salzsäure,
entsprechend 0,3940 Grm. (= 1,80 Mol.) BaO,
lieferte:
0,5736 Grm. $BaSO_4$ = 0,3767 „ (= 1,72 „) BaO
und 0,1475 „ (= 1,00 „) Al_2O_3.

Nach diesen und den früheren Versuchen **1—3, 6—7a** u. **9** darf wohl angenommen werden, dass bei der Behandlung von überschüssigem Aluminium mit heissem Barytwasser zunächst eine je 1 Mol. Al_2O_3 auf 1 Mol. BaO enthaltende Lösung entsteht, später aber für weiterhin angegriffenes Metall eine demselben mehr als äquivalente Menge Thonerdehydrat in Verbindung mit wechselnden, immerhin nicht grossen Mengen Baryt abgeschieden wird. Einer Steigerung des Gehaltes der Lösung an Baryt im Verhältniss zur Thonerde kann das Metall schliesslich nicht mehr vorbeugen, weil es in Folge von Inkrustirung allmählich ausser Reaction tritt. Frischer Aluminiumdraht veranlasst sofort wieder lebhafte Wasserstoffentwickelung.

Vielleicht bilden sich bei der Einwirkung einer, Thonerde und Baryt im Verhältniss von 1 Mol. : 1 Mol. enthal-

[1]) Vgl. Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chem. **83**, 455, u. v. Bonsdorff, Pogg. Ann. **27**, 275.

tenden Lösung auf Thonerdehydrat oder Aluminium unter geeigneten Bedingungen intermediär thonerdereichere lösliche Bariumaluminate, aus welchen nachher Wasser in der Kälte Thonerdehydrat, in der Hitze neben diesem geringe Mengen schwerlösliches Aluminat abscheidet. Spätere Versuche (vgl. S. 407 u. 408) werden noch zeigen, dass bisweilen kaltes Wasser leichter als heisses Bariumaluminate unter Abspaltung von Baryt zersetzt.

4. Einwirkung von Wasser auf Aluminium-Barium.

Die Beobachtung, dass in den Flüssigkeiten, welche beim Behandeln von Aluminium mit Barytwasser entstehen, sowie auch in später beschriebenen Aluminaten der Barytgehalt annähernd durch Titriren mit Säuren ermittelt werden kann (vgl. Versuche: **9—11, 36, 64**), entspricht wenig einer Angabe Beketoff's[1]), nach welcher Aluminium-Barium Wasser zersetzen soll, ohne demselben alkalische Reaction zu ertheilen.

Wie aber meine Versuche ergeben haben, nimmt bereits kaltes Wasser in Berührung mit Aluminium-Barium, während langsam Wasserstoff entweicht, bald alkalische Reaction an. Siedendes Wasser wirkt auf die Legirung unter wesentlich denselben Erscheinungen, wie Barytwasser auf Aluminium. Nach einiger Zeit bilden sich krystallinische Abscheidungen und es resultirt eine Flüssigkeit, deren Gehalt an Baryt durch Neutralisiren mit Säuren festgestellt werden kann.

12. 0,4015 Grm. Aluminium-Barium[2]) entwickelten nach zehnstündigem Erhitzen mit 20 Grm. Wasser nur noch langsam Wasserstoff.

---

[1]) Beketoff, Ann. Chem. Pharm. **110**, 376 (im Auszuge).

[2]) Darstellung (die Originalabhandlung Beketoff's war mir nicht zugänglich). Eine Mischung von 40 Grm. wasserfreiem Baryt (aus $Ba(NO_3)_2$) und 12,5 Grm. entwässertem Chlorbarium wurden in einem hessischen Tiegel mit 4,2 Grm. zerschnittenem Aluminiumdraht geschichtet, sodann im Kohlenfeuer etwa zehn Minuten eben zum Schmelzen erhitzt. Unter Aufschäumen entwickelte sich brennbares Gas; ein Theil des Aluminiums stieg an die Oberfläche. Die erkaltete, steinharte, grossblasige Schmelzmasse zeigte, nach dem Zerschlagen, blätterige,

Die gebildete Abscheidung bestand zum Theil aus mikroskopischen, undeutlich-prismatischen Gebilden.

0,1130 Grm. der Abscheidung gaben:

	0,0135 Grm.	= 11,95 %	(= 0,44 Mol.)	SiO_2
0,0160 Grm. $BaSO_4$ =	0,0105 „	= 9,29 „	(= 0,13 „)	BaO
	0,0527 „	= 46,64 „	(= 1,00 „)	Al_2O_3
		32,12 „	(= 3,94 „)	H_2O
		100,00		

Die Lösung erforderte:

zur Neutralisation 14,6 Ccm. $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure,
entsprechend 0,1117 Grm. (= 1,47 Mol.) BaO,

lieferte:

0,1725 Grm. $BaSO_4$ = 0,1133 „ (= 1,50 „) BaO
und 0,0510 „ (= 1,00 „) Al_2O_3.

II. Verbindungen von Thonerde mit Baryt.

Zur Reingewinnung der bei den meisten obigen Versuchen in Lösung gegangenen Verbindung von je 1 Mol. Al_2O_3 und 1 Mol. BaO, behandelte ich, nach den Angaben von Sainte-Claire-Deville[1]), reine schwefelsaure Thonerde mit überschüssigem Barythydrat und Wasser. Die unter mannigfach abgeänderten Versuchsbedingungen gewonnenen Flüssigkeiten enthielten auf je 1 Mol. Al_2O_3 stets mehr als 1 Mol. (aber weniger als 2 Mol.) BaO. Alkohol, welchen Sainte-Claire-Deville benutzte, um seine Substanz zu krystallisiren erzeugte in den verschiedenen Lösungen Niederschläge von bald mehr, bald weniger ausgebildeten mikroskopischen Kryställchen, welche bei der Analyse

fast weisse Bruchflächen erbsengrosser Metallkügelchen. Mechanisch konnten die letzteren nicht abgetrennt werden. Indessen kaltes Wasser, welches unter lebhafter Entwickelung von Wasserstoff die Schlacke rascher als die Legirung löst, ermöglichte, diese zu isoliren. Geschah die Schmelzung bei zu hoher Temperatur, so bestanden die gesammelten Metallkörner nur aus Aluminium; das Barium hatte sich vermuthlich verflüchtigt (vgl. Mallet, Ann. d. Chem. **186**, 155). Der bei Versuch **12** zersetzte Theil (0,1820 Grm.) der Legirung enthielt 3,46 % Si, 62,20 % Ba und 34,34 % Al. Im Durchschnitt besass aber das Aluminium-Barium nicht solch hohen Bariumgehalt; denn manche Metallkörner wurden vom Wasser kaum angegriffen.

[1]) Sainte-Claire-Deville, Compt. rend. **54**, 327.

weder unter einander, noch mit den Angaben Sainte-Claire-Deville's übereinstimmende Werthe gaben und deren Zusammensetzung nicht auf eine einfache Formel passt.

13. 0,2212 Grm. einer aus zierlichen, durchsichtigen Nädelchen bestehenden Fällung[1]) gaben 0,1960 Grm. $BaSO_4$ und 0,0495 Grm. Al_2O_3.

0,2861 Grm. derselben Substanz lieferten 0,0572 Grm. H_2O.

	Gefunden.		Sainte-Claire-Deville fand in seiner Substanz (a. a. O.):
Al_2O_3	22,38 %	= 1,00 Mol.	30,8 % = 1,00 Mol.
BaO	58,18 „	= 1,75 „	49,2 „ = 1,08 „
H_2O	19,99 „	= 5,12 „	20,0 „ = 3,72 „
	100,55		

Beim Versuche, die gewonnenen, in der Zusammensetzung variirenden Lösungen einzukochen, wurden stets identische Krystallisationen erhalten.

14. 0,7220 Grm. Substanz gaben 0,6743 Grm. $BaSO_4$ und 0,1484 Grm. Al_2O_3.

15. 0,7539 Grm. Substanz einer anderen Darstellung lieferten 0,6985 Grm. $BaSO_4$ und 0,1547 Grm. Al_2O_3.

Berechnet.			Gefunden. 14.	15.
Al_2O_3	= 103	= 20,64 %	20,55	20,53
$2\,BaO$	= 306	= 61,32 „	61,33	60,84
$5\,H_2O$	= 90	= 18,04 „	—	—
	499	100,00		

Ich bezeichne diese Verbindung im wasserhaltigen Zustande als Thonerdedibaryt. Für weiterhin zu beschreibende Substanzen sind analoge, aus der analytischen Zusammensetzung hergeleitete Benennungen gewählt.

1. Thonerdedibaryt.

Diese Substanz wird zweckmässig wie folgt erhalten. Man übersättigt verdünnte, heisse Alaunlösung mit Ammon, befreit das abgeschiedene Thonerdehydrat durch Auswaschen

[1]) Derartige Abscheidungen wurden zur Analyse wiederholt mit der Flüssigkeit, worin sie entstanden waren, d. h. verdünntem Alkohol oder Wasser, benetzt und zwischen Fliesspapier (schliesslich vollkommen) trocken gepresst.

mit heissem Wasser von der grössten Menge Schwefelsäure, mischt es, noch feucht, in einer Porcellanschale mit etwas mehr[1]) als der berechneten Menge Barytwasser (1=15), erhitzt den Schaleninhalt zum Sieden, filtrirt ihn heiss in einen Kolben und kocht in diesem das Filtrat über lebhaftem Feuer ein.[2]) Sobald die Lösung bis auf etwa das Achtfache des darin enthaltenen Thonerdedibaryts concentrirt ist, beginnt die Abscheidung des letzteren in isolirten, wasserhellen Krystallen. Mit der Zeit werden dieselben trübe und verwachsen zu Drusen oder einer zusammenhängenden Kruste. Nach dem Abgiessen der verbleibenden Mutterlauge, wäscht man die Krystallisation mit heissem Wasser und sucht dieselbe aus dem Kolben zu entfernen. Die fest anhaftenden Theile lösen sich ab, wenn der Kolben, nachdem etwas kaltes Wasser hineingebracht ist, an den betreffenden Stellen über der Flamme erhitzt wird.

Abgesehen von einer höchst geringen Verunreinigung durch kohlensauren Baryt, bestehen die zwischen Filtirpapier getrockneten Krystalle aus reinem Thonerdedibaryt.

16. 0,6105 Grm. Substanz gaben 0,5695 Grm. $BaSO_4$ und 0,1254 Grm. Al_2O_3.

Gefunden: Al_2O_3 [20,64][3]) 20,54 %; BaO [61,32] 61,26 %.

Herr Dr. Fock, welcher die Güte hatte, die Krystalle im mineralogischen Institut des Herrn Professor Dr. Groth in Strassburg zu messen, theilt mir über die Ergebnisse Folgendes mit:

---

[1]) Vgl. S. 413, Anmerkung.

[2]) Beim ersten Aufwallen wird unter Aufschäumen leicht ein Theil der Flüssigkeit aus dem Kolben getrieben; nachher findet ruhiges Sieden statt.

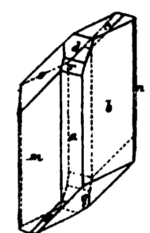
[3]) Den gefundenen Werthen sind, wie hier so auch vielfach später, die aus den mitgetheilten Formeln berechneten der Kürze und bequemen Vergleichung wegen in Parenthese [ ] beigefügt.

„Asymmetrisch.

$$a:b:c = 0{,}8545:1:0{,}9888,$$

$$\begin{array}{llll} \alpha = & 99^0\ 20^1/_2{}' & A = & 100^0\ 35' \\ \beta = & 91\ \ 52 & B = & 95\ \ 20 \\ \gamma = & 109\ \ 26^1/_2 & C = & 110\ \ \ 3. \end{array}$$

Trübe weisse Krystalle der Combination:



$b = (010)\,\infty\breve{P}\infty$, $a = (100)\,\infty\bar{P}\infty$,
$m = (1\bar{1}0)\,\infty{}'P$, $n = (1\bar{4}0)\,\infty{}'\breve{P}4$,
$q = (0\bar{1}1)\,{}'\breve{P},\infty$, $c = (001)\,0P$,
$o = (1\bar{2}1)\,2{}'\breve{P}2$, $r = (101)\,{}'\bar{P}'\infty$,
$d = (102)\,{}^1/_2\,{}'P'\infty$, $g = (\bar{1}01)\,,\bar{P},\infty$."

Thonerdedibaryt ist selbst als Pulver fast geschmacklos und in kaltem Wasser kaum löslich. Grössere Krystalle werden von Wasser nur langsam angegriffen. Zur Herstellung von Lösungen kocht man die grob gepulverte Substanz zweckmässig mit der 30fachen Menge Wasser. Zwar vermag auch schon die 20fache Menge des letzteren eine Auflösung zu bewirken, aber auffallender Weise erst bei andauerndem Erhitzen. Das 15fache Gewicht Wasser lässt einen Theil der Substanz ungelöst.

17. Je 5 Grm. Substanz lösten sich beim Kochen (am Rückflusskühler) mit 150 Grm. Wasser in zwei Minuten, mit 125 Grm. in zehn Minuten, mit 100 Grm. in einer Stunde, wurden indess von 75 Grm. während einer Stunde nur theilweise aufgenommen.

Die anfangs trübe Lösung klärt sich alsbald unter Abscheidung einer geringen Menge weisser Flocken. Sie reagirt stark alkalisch und besitzt einen intensiv-kaustischen Geschmack.

Beim Einkochen derselben krystallisirt wieder Thonerdedibaryt, aber erst dann, wenn auf einen Theil Salz nur noch sieben Theile Wasser vorhanden sind, also bei weit höherer Concentration, als das Verhalten der Verbindung gegen siedendes Wasser erwarten lässt. Dass hier eine Verzögerung der Krystallisation durch Entstehen übersättigter Lösungen stattfinde, ist nicht wahrscheinlich, da in die Lösung ge-

brachte Krystalle von Thonerdedibaryt die Abscheidung nicht beschleunigen.

Unterbricht man das Erhitzen, so hört die Krystallbildung auf; die heiss abgegossene Mutterlauge bleibt bis zum völligen Erkalten unverändert. Wird aber eine bis zur beginnenden Krystallisation eingekochte Thonerdedibarytlösung im verschlossenen Rohr (um Entweichen von Wasser zu verhüten) durch siedendes Wasser erhitzt, so krystallisiren binnen weniger Stunden bis zu 50 pCt. der gelösten Substanz unverändert aus. In weniger concentrirten Lösungen beginnt die Abscheidung erst nach längerem Erhitzen.[1])

Bei dieser Neigung concentrirter Thonerdedibarytlösungen, in der Hitze ihren Salzgehalt zu verringern, ist es nicht auffallend, dass (nach den Versuchen unter 17) die Behandlung von fester Substanz mit siedendem Wasser nur verdünntere Lösungen liefert.

Auch durch Zusatz von Alkohol wird der Thonerdedibaryt aus seinen Lösungen in der Hitze mit unveränderter Zusammensetzung wieder abgeschieden und zwar in Form eines aus mikroskopischen, kurzen Stäbchen bestehenden, beim Erkalten der Mischung sich vermehrenden Niederschlages.

18. 0,3725 Grm. der zwischen Filtrirpapier trocken gepressten Fällung gaben 0,3447 Grm. $BaSO_4$ und 0,0767 Grm. Al_2O_3.

Gefunden: BaO [61,32] 60,76; Al_2O_3 [20,64] 20,59.

Die Widerstandsfähigkeit des Thonerdedibaryts der lösenden Wirkung des Wassers gegenüber, sowie seine Eigenschaft, aus den Lösungen nur in der Hitze und zwar um so rascher zu krystallisiren, je weniger Wasser anwesend ist, lassen vermuthen, dass er in den Lösungen nicht präexistirt, sondern erst im Momente der Abscheidung aus einer lös-

---

[1]) Hiernach kann obige Angabe, dass aus Thonerdedibarytlösungen beim Einkochen erst Salz krystallisirt, wenn die Concentration 1 = 8 erreicht ist, nicht allgemein richtig sein. Sie bezieht sich nur auf Lösungen geringerer Mengen (5—15 Grm.) der Verbindung und setzt rasches Concentriren voraus.

licheren Substanz, vielleicht in Folge der Abspaltung von Wasser, sich bildet.

Verhalten des Thonerdedibaryts beim Erhitzen. — Die Krystalle von Thonerdedibaryt decrepitiren bei raschem Erhitzen, verlieren dagegen bei allmählicher Steigerung der Temperatur ihr Wasser, ohne die Form zu ändern. Als Rückstand hinterbleibt ein locker zusammenhängendes Pulver, welches durch Glühen im Platintiegel selbst über dem Gebläse nicht zum Schmelzen gebracht werden kann.

Ueber den Wasserverlust, welchen die Substanz in einer trockenen, indifferenten Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen erleidet, unterrichten die in Tabelle I, B (S. 420) aufgeführten Versuchswerthe. Nach denselben sind alle 5 Mol. Wasser des Thonerdedibaryts verhältnissmässig fest gebunden. Bei 125° giebt derselbe noch kein Wasser an trockene Luft ab; Erhitzen auf 155° treibt 2 Mol. Wasser langsam, das dritte Molekül noch langsamer aus; eine Constanz des Gewichtes stellt sich aber erst ein, nachdem bereits ein Theil des vierten Mol. Wasser entwichen ist. Eine successive Steigerung der Temperatur auf 180°, 205°, 250° veranlasst das Entweichen weiterer Mengen Wasser und führt nach längerer Zeit in jedem Falle zu constantem Gewichte. Die vollständige Entfernung des vierten Mol. Wasser gelingt erst bei ungefähr 300°. Besonders fest ist das letzte, fünfte Mol. Wasser gebunden; denn selbst bei mässiger Rothgluth wird noch ein Theil desselben zurückgehalten.

Da bekanntlich auch Barythydrat 1 Molekül durch Erhitzen nur schwierig auszutreibendes Wasser besitzt, so schien die Möglichkeit, dass das letzte Mol. Wasser des Thonerdedibaryts durch Baryt festgehalten werde, nicht fern zu liegen, und zwar um so weniger, als der weiter unten beschriebene Thonerdetribaryt zugleich 1 Mol. Baryt und 1 Molekül sehr fest gebundenes Wasser mehr als der Thonerdedibaryt enthält. Indess haben vergleichende Versuche die verschiedene Natur des vorzugsweise fest gebundenen Wassers in Barythydrat und Thonerdedibaryt augenfällig dargethan und unwahrscheinlich gemacht, dass das letzte Mol. Wasser des

Thonerdedibaryts zu Baryt in einer näheren Beziehung stehe.

Beim Glühen im trockenen Gasstrom entweicht das Wasser des getrockneten Barythydrats nur sehr allmählich (s. weiter unten), dasjenige des Thonerdedibaryts fast plötzlich (vgl. Tab. I, B). Erhitzt man aber die Substanzen mit dichromsaurem Kali, so verliert, bei dessen beginnendem Schmelzen[1]), getrocknetes Barythydrat in Folge chemischer Umsetzung sein gesammtes Wasser sehr rasch (s. weiter unten), während Thonerdedibaryt nicht alles Wasser, sondern nur einen durch die herrschende Temperatur bestimmten Antheil desselben austreten lässt. Ungefähr $^1/_2$ Mol. Wasser wird noch zurückgehalten, wenn das dichromsaure Kali bereits völlig geschmolzen ist.

19. Eine aus Thonerdedibaryt und der fünffachen Menge dichromsaurem Kali bestehende Mischung wurde in den mittleren Theil einer Glasröhre gebracht, welche an dem einen Ende bajonettartig ausgezogen, an dem anderen ebenso aufgebogen und mit einem Chlorcalciumrohr versehen war. Während des nun folgenden Erhitzens trat ein langsamer Strom trockener und von Kohlensäure befreiter Luft in das ausgezogene Ende der Röhre ein.

I. 0,9656 Grm. des Präparates **16** lieferten beim Erhitzen mit dichromsaurem Kali:

1) bis zum ruhigen Fliessen der Schmelze	0,1577 Grm.	= 16,33 %	= 4,53 Mol. H_2O,
2) bis zur Rothgluth	0,1770 „	= 18,33 „	= 5,08 „ „ .

II. 0,9505 Grm. derselben Substanz gaben:

1) beim Erhitzen bis zum ruhigen Schmelzen	0,1540 Grm.	= 16,20 %	= 4,49 Mol. H_2O,
2) beim weiteren, 15 Minuten dauernden Schmelzen	0,1657 „	= 17,43 „	= 4,83 „ „ ,
3) bei Rothgluth	0,1732 „	= 18,22 „	= 5,05 „ „ .

Die Abwesenheit von locker gebundenem Wasser im Thonerdedibaryt dürfte zu Gunsten der angedeuteten Möglichkeit sprechen, dass die Abscheidung der Verbindung mit einem Abspalten von Wasser Hand in Hand gehe.

Aus dem Verhalten des Thonerdedibaryts bei verschie-

---

[1]) Der Schmelzpunkt des dichromsauren Kalis liegt zwischen den Siedepunkten des Quecksilbers, 360°, und des Schwefels, 440°.

denen Temperaturen kann die Existenz wasserärmerer Verbindungen von bestimmter, auf einfache Formeln passender Zusammensetzung nicht gefolgert werden. Wie Tabelle I, B ausweist, werden bei wohl jeder constant erhaltenen Temperatur die aus Thonerdedibaryt innerhalb aufeinander folgender gleicher Zeiträume entweichenden Wassermengen stetig geringer, endlich unmerklich. Indessen stimmt der schliessliche Verlust mit demjenigen, welcher sich nach der mitgetheilten Formel für das Freiwerden ganzer Moleküle berechnet, entweder nicht überein oder doch nur zufällig, da für kein grösseres Temperaturintervall das Gewicht constant bleibt.

Verhalten von gelöstem Thonerdedibaryt gegen Kohlensäure. — Behandelt man eine verdünnte Thonerdedibarytlösung mit Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur, so resultirt eine ziemlich voluminöse, unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisch aussehende, die gesammte Thonerde und fast allen Baryt enthaltende Abscheidung, welche auch nach achttägigem Stehen an kaltes Barytwasser reichlich Thonerde abgiebt.

Wird aber die Lösung während des Einleitens der Kohlensäure zum Sieden erhitzt, so bildet sich ein durchweg aus mikroskopischen, kurzen, zugespitzten Nadeln bestehender Niederschlag. Durch Barytwasser wird bei gewöhnlicher Temperatur aus dieser Fällung keine Thonerde gelöst; kochendes Barytwasser entzieht aber dem Niederschlag fast sämmtliche Thonerde.

Verhalten von festem Thonerdedibaryt gegen Kohlensäure. — Trockene Kohlensäure wirkt auf Thonerdedibaryt (wie auch auf getrocknetes Barythydrat, s. weiter unten) bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in mässiger Hitze wenig ein.

20. 0,3975 Grm. wasserfreie Substanz nahmen während je einer halben Stunde bei 125° keine, bei 200° 0,0005 Grm., bei beginnendem Glühen 0,0140 Grm. Kohlensäure auf.

Erhitzt man aber unter Zutritt von Kohlensäure die wasserfreie oder wasserhaltige Substanz zum Glühen, so wird

das Gas zuerst rasch, später langsamer absorbirt. Je 1 Mol. Thonerdedibaryt vermag hierbei nahezu 1 Mol. Kohlensäure aufzunehmen. Der Glührückstand stellt ein locker zusammenhängendes Pulver dar.

Bei Versuchen mit 5—25 Grm. wasserhaltiger Substanz wird erst constantes Gewicht erhalten, nachdem im Platintiegel[1]) über einfachem Bunsen'schem Brenner bezw. 4—8 Stunden geglüht ist.

21.

	Thonerdedibaryt.		Glührückstand.	Je 1 Mol. Thonerdedibaryt hat absorbirt:
I.	6,7957 Grm.	gaben	6,1484 Grm.	0,97 Mol. CO_2
II.	16,5443 „	„	14,9590 „	0,96 „ „
III.	23,9955 „	„	21,6910 „	0,96 „ „

2. Thonerdemonobaryt.

1. Darstellung von Thonerdemonobarytlösung.

Am zweckmässigsten lassen sich Thonerdemonobarytlösungen jederzeit in beliebiger Menge durch Auskochen von in Kohlensäure geglühtem Thonerdedibaryt mit Wasser darstellen. Letzteres entzieht der Substanz fast sämmtliche Thonerde und den Baryt, soweit er nicht durch Kohlensäure festgehalten wird. In den Auszügen sind auf je 1 Mol. Al_2O_3 nicht über 1,10 Mol. BaO vorhanden.

22. 0,4832 Grm. Substanz wurden mit der 30fachen Menge Wasser angerieben und einige Minuten gekocht. Nach dem Filtriren und Auswaschen des Rückstandes bis fast zur neutralen Reaction, gab der gesammte Auszug:

0,2502 Grm. $BaSO_4$ und 0,1016 Grm. Al_2O_3.

	Berechnet.		In der Lösung gefunden:	
Al_2O_3	= 103	= 22,74 %	21,03 %	= 1 Mol.
BaO	= 153	= 33,77 „	34,00 „	= 1,09 „
$BaCO_3$	= 197	= 43,49 „	—	—
	453	100,00		

Die erhaltenen verdünnten Lösungen können, ohne dass Zersetzung erfolgt, ziemlich weit eingekocht werden; schliesslich lassen sie aber Thonerdedibaryt auskrystallisiren.

---

[1]) Hierbei erfolgt nur eine geringe, ganz oberflächliche Oxydation des Platins.

23. In einer aus 8 Grm. Substanz bereiteten Lösung begann die Krystallabscheidung nach dem Concentriren auf 20 Grm. Weiteres Verjagen von 8 Grm. Wasser lieferte 2,0 Grm. Thonerdedibaryt.

0,2455 Grm. desselben gaben 0,2270 Grm. $BaSO_4$ und 0,0523 Grm. Al_2O_3.

Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 21,30 %; BaO [61,32] 60,72 %.

Dass sich hier eine thonerdeärmere Substanz ausscheidet, ist um so auffallender, als die Lösungen von Thonerdeverbindungen im Allgemeinen dazu neigen, thonerdereichere Abscheidungen zu liefern. Uebrigens ist bereits früher (vgl. Präparate 14 und 15) aus Lösungen, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 weniger als 2 Mol. BaO enthielten, Thonerdedibaryt gewonnen worden.

2. Darstellung von festem Thonerdemonobaryt.

1) Aus dem wässerigen Auszuge des in Kohlensäure geglühten Thonerdedibaryts.

α) Durch Behandeln mit Alkohol.

Vermischt man den genannten Auszug in der Hitze mit dem gleichen Volumen Alkohol, so entsteht eine flockige, unkrystallinische Fällung, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 weniger als 1 Mol. BaO enthält.

Inmitten der alkoholischen Flüssigkeit wird dieselbe allmählich, unter Aufnahme von Baryt, krystallinisch und besteht nach 8—14 Tagen nur aus zarten, durchsichtigen, manchmal zu Büscheln und Garben vereinigten Prismen. Diese enthalten, wie die Lösung, aus welcher sie gewonnen worden sind, auf je 1 Mol. Al_2O_3 etwas mehr als 1 Mol. BaO.

24. 40 Grm. Auszug aus 2 Grm. Substanz wurden heiss mit 40 Grm. Alkohol vermischt. Von der sofort abfiltrirten, unkrystallinischen Fällung gaben 0,3018 Grm. 0,1704 Grm. $BaSO_4$ und 0,0927 Grm. Al_2O_3.[1])

25. Aus der Mutterlauge von Präparat 24 schieden sich beim Erkalten noch unkrystallinische Flocken in geringer Menge ab. Nach acht Tagen waren an deren Stelle mikroskopische Nädelchen getreten, von welchen 0,0887 Grm. 0,0600 Grm. $BaSO_4$ und 0,0240 Grm. Al_2O_3 gaben.

---

[1]) Die Berechnungen zu **24—35** siehe S. 409.

26. Der aus 100 Grm. Lösung (5 Grm. Substanz) wie in Versuch 24 dargestellte, aber erst nach 14 Tagen abfiltrirte, krystallinische Niederschlag betrug 2,5 Grm.

0,3682 Grm. Subst. gaben 0,2472 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0995 Grm. Al_2O_3.
0,3971 „ „ „ 0,1133 „ H_2O.

Die nachträgliche Aufnahme von Baryt durch die entstandene Fällung erinnert an die von Pelouze[1]) gemachte Beobachtung, dass in einer Lösung, welche auf je 1 Mol. Eisenchlorid, Fe_2Cl_6, 4 Mol. Chlorcalcium, $CaCl_2$, enthält, durch Zusatz von Kalilauge zunächst ein durch Eisenoxyd gelbgefärbter Niederschlag gebildet wird und erst nach einiger Zeit die Vereinigung der Basen zu der weissen Verbindung Fe_2O_3 4CaO stattfindet.

β) Durch freiwillige Zersetzung.

Ueberlässt man eine Lösung von Thonerdemonobaryt, welche im Thonerdegehalt mit einer concentrirten Thonerdedibarytlösung (1=8) übereinstimmt, bei 15—40° sich selbst, so entstehen nach kürzerer oder längerer Frist körnige, unkrystallinische Fällungen, worin auf je 1 Mol. Al_2O_3 etwas weniger als 1 Mol. BaO enthalten ist.

27. Bei 15° wurde die Lösung (48 Grm. aus 5,9 Grm. Glührückstand) in einigen Stunden trübe. Von der nach acht Tagen gesammelten Abscheidung (1,1 Grm.) gaben:

0,3017 Grm. 0,1822 Grm. $BaSO_4$ und 0,0844 Grm. Al_2O_3.

28. Bei ungefähr 40° begann, unter sonst gleichen Verhältnissen wie in Versuch 27, die Bildung eines Niederschlages erst nach einigen Tagen. Von der nach drei Wochen gesammelten Abscheidung gaben:

0,2938 Grm. 0,1808 Grm. $BaSO_4$ und 0,0816 Grm. Al_2O_3.

29. Eine wässerige Lösung (1 Grm. = 10 Grm.) der durch Alkohol abgeschiedenen Prismen (26) lieferte, bei Zimmertemperatur, in mehreren Tagen ebenfalls eine unkrystallinische Fällung.

0,0872 Grm. derselben gaben 0,0518 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0250 Grm. Al_2O_3.

b) Aus einer Lösung von Thonerdedibaryt
(durch freiwillige Zersetzung).

Wie bereits (S. 400 u. 401) mitgetheilt worden ist, scheiden concentrirte Lösungen von Thonerdedibaryt bei 100° letzteren unverändert ab.

---

[1]) Pelouze, Ann. chim. phys. [3] **33**, 5.

Ueberlässt man aber Thonerdedibarytlösungen bei nur 15—40° sich selbst, so entstehen früher oder später Abscheidungen von Thonerdemonobaryt. Gleichzeitig krystallisirt Barythydrat, vorausgesetzt, dass nicht zu viel Wasser anwesend ist.

Im Allgemeinen zersetzen sich concentrirte Thonerdedibarytlösungen rascher als verdünnte. Manchmal lassen auch concentrirte Lösungen lange auf einen Niederschlag warten; hat aber die Bildung eines solchen einmal begonnen, so vermehrt er sich rasch.

Aus concentrirten Lösungen scheiden sich (wie aus Thonerdemonobarytlösungen durch längere Einwirkung von Alkohol) mikroskopische, durchsichtige dünne Prismen ab, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 etwas mehr als 1 Mol. BaO enthalten; in verdünnten Lösungen bilden sich dagegen (wie in Thonerdemonobarytlösungen durch freiwillige Zesetzung) unkrystallinische Fällungen, worin auf je 1 Mol. Al_2O_3 ein Molekül oder weniger BaO vorhanden ist.

30. In 160 Grm. Thonerdedibarytlösung 1 = 8 von 15° begann die Abscheidung nach zwölf Stunden. Während weiteren 12stündigen Stehens hatten sich, neben grösseren, leicht abzutrennenden Krystallen von Barythydrat, 8 Grm. mikroskopische Prismen gebildet.

0,3955 Grm. derselben gaben 0,2721 Grm. $BaSO_4$ u. 0,1050 Grm. Al_2O_3.
0,3947 „ „ „ 0,1117 „ H_2O.

31. Als der vorige Versuch bei 40° wiederholt wurde, resultirten in fünf Tagen 4,5 Grm. etwas grössere, stark seidenglänzende Prismen.
0,3000 Grm. derselben gaben 0,2057 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0790 Grm. Al_2O_3.

In Thonerdedibarytlösungen 1 = 10 entstanden mit den vorigen identische Abscheidungen.

32. 0,3985 Grm. bei 15° gebildeter Substanz gaben 0,2700 Grm. $BaSO_4$ und 0,1065 Grm. Al_2O_3.

33. 0,2783 Grm. bei 40° gebildeter Substanz gaben 0,1897 Grm. $BaSO_4$ und 0,0755 Grm. Al_2O_3.

0,3027 Grm. derselben Substanz gaben 0,0847 Grm. H_2O.

34. In 300 Grm. Thonerdedibarytlösung 1 = 15 von 15° begann die Abscheidung nach acht Tagen. Der nach vier Wochen gesammelte, aus mikroskopischen, unregelmässigen Körnchen bestehende Niederschlag betrug 6 Grm.

0,2973 Grm. Subst. gaben 0,1800 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0827 Grm. Al_2O_3.
0,3938 „ „ „ 0,1297 „ H_2O.

35. In 400 Grm. Thonerdedibarytlösung **1 = 20** von 15° begann die Abscheidung nach zehn Tagen. Der nach sieben Wochen gesammelte Niederschlag stimmte mit dem vorigen im Aussehen überein und betrug ebenfalls 6 Grm.

0,3285 Grm. Subst. gaben 0,2010 Grm. $BaSO_4$ und 0,0895 Grm. Al_2O_3.
0,4902 „ „ „ 0,1615 „ H_2O.

Berechnung und Uebersicht zu 24—35.

1) Präparate aus Thonerdemonobarytlösung.

a) Durch Alkohol gefällt:

	Sofort abfiltrirt:	Später abfiltrirt:	
Gefunden:	**24.**	**25.**	**26.**
Al_2O_3	30,72 % = 1 Mol.	27,06 % = 1 Mol.	27,02 % = 1 Mol.
BaO	37,08 „ = 0,81 „	44,42 „ = 1,10 „	44,09 „ = 1,10 „
H_2O	(32,20) „ [1]) = 6,03 „	(28,52) „ = 6,02 „	28,53 „ = 6,05 „
		krystallinisch	

b) Freiwillig abgeschieden (Thonerdegehalt der Lösungen gleich demjenigen einer Thonerdedibarytlösung 1 = 8):

	bei 15°:	40°:	12°—20°:
Gefund.:	**27.**	**28.**	**29.**
Al_2O_3	27,97 % = 1 Mol.	27,77 % = 1 Mol.	28,67 % = 1 Mol.
BaO	39,66 „ = 0,95 „	40,41 „ = 0,98 „	39,01 „ = 0,92 „
H_2O	(32,37) „ = 6,61 „	(31,82) „ = 6,55 „	(32,32) „ = 6,46 „

2) Präparate aus Thonerdedibarytlösung (freiwillig abgeschieden).

Conctr. d. Lös.:	1 = 8		1 = 10	
Temp.:	15°	40°	15°	40°
Gefunden:	**30.**	**31.**	**32.**	**33.**
	Mol.	Mol.	Mol.	Mol.
Al_2O_3	26,55 % = 1	26,33 % = 1	26,73 % = 1	27,13 % = 1
BaO	45,18 „ = 1,14	45,02 „ = 1,15	44,49 „ = 1,12	44,76 „ = 1,11
H_2O	28,30 „ = 6,09	(28,65) „ = 6,22	(28,78) „ = 6,15	27,98 „ = 5,91
		krystallinisch		

Conctr. d. Lös.:	1 = 15	1 = 20
Temp.:	15°	15°
Gefunden:	**34.**	**35.**
Al_2O_3	27,82 % = 1 Mol.	27,25 % = 1 Mol.
BaO	39,76 „ = 0,96 „	40,17 „ = 0,99 „
H_2O	32,94 „ = 6,77 „	32,95 „ = 6,91 „

---

[1]) Die eingeklammerten Werthe sind nicht durch Versuche ermittelt.

Nach den mitgetheilten Ergebnissen liefert Thonerdedibaryt bei der freiwilligen Zersetzung seiner concentrirten Lösungen Niederschläge, welche ihm gegenüber fast 1 Mol. BaO weniger, dafür aber 1 Mol. H_2O mehr enthalten. Ob hier ein Austausch von Baryt gegen basisches Wasser statthat, muss dahingestellt bleiben (vgl. S. 418). Bemerkenswerth erscheint, dass die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur auch dann noch fortschreitet, nachdem eine vollkommene Sättigung der Flüssigkeit mit, sich abspaltendem, Baryt erreicht ist, sowie dass es die Zusammensetzung der entstehenden Aluminate wenig berührt, wenn einem Auskrystallisiren von Barythydrat durch Erwärmen auf 40° vorgebeugt wird.

So leicht Wasser aus dem Thonerdedibaryt 1 Mol. Baryt ablöst, so schwer ist es, mit Hülfe desselben Agens das zweite Mol. Baryt von der Thonerde zu trennen. In wasserreichen Thonerdedibaryt- und in Thonerdemonobarytlösungen entstehen Niederschläge, worin auf je 1 Mol. Al_2O_3 kaum weniger als 1 Mol. BaO vorhanden ist. — Für den dabei abgegebenen Baryt wird mehr als eine ihm äquivalente Menge Wasser aufgenommen.

Wie die Zusammensetzung der Präparate 25 u. 26 zeigt, wirkt Alkohol dem zersetzenden Einflusse des Wassers entgegen.

Besonders merkwürdig erscheint noch, dass eine grössere Verdünnung der Aluminatlösungen die Bildung von Niederschlägen ausserordentlich verzögert und dass, wie bereits S. 405 bezw. 401 angegeben wurde, bei 100° aus Thonerdemono- und -dibarytlösungen Thonerdedibaryt zur Abscheidung gelangt.[1])

Diejenigen Präparate, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 etwas über 1 Mol. BaO enthalten, zeichnen sich vor den barytärmeren Substanzen durch krystallinische Beschaffenheit aus und dürften im Aussehen mit dem reinen Thonerdemonobaryt übereinstimmen. Man hätte dann die unkrystallinischen

[1]) Bekanntlich entstehen in Lösungen solcher Aluminiumsalze, worin das Metall elektropositiv ist, zunehmend leicht mit grösserer Verdünnung und höherer Temperatur, Fällungen thonerdereicherer Substanzen.

Niederschläge als die von Wasser schon etwas angegriffene Verbindung zu betrachten.

Muthmasslich ist reiner Thonerdemonobaryt entsprechend der Formel $Al_2O_3 BaO . 6H_2O$ zusammengesetzt.

Sämmtliche aufgeführten Präparate sind lockere, weisse, fast geschmacklose Pulver, welche sich in kaltem Wasser wenig, in heissem nicht vollkommen, dagegen in kalter, verdünnter Salzsäure nach einiger Zeit klar auflösen.

In der durch Kochen mit Wasser bereiteten, stark kaustisch schmeckenden, trüben Flüssigkeit kann der Barytgehalt annähernd durch Titriren ermittelt werden (vgl. S. 396).

36. I. 0,5622 Grm. Substanz 34 erforderten zur Neutralisation 26,8 Ccm. $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure, entsprechend einem Gehalte von 36,46 % BaO.

II. 0,4310 Grm. derselben Substanz wurden neutralisirt durch 20,20 Ccm. $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure, entsprechend einem Gehalte von 35,85 % BaO.

Die Substanz enthielt 39,76 % BaO.

Verhalten des Thonerdemonobaryts beim Erhitzen. — Erhitzen ändert für das blosse Auge das Aussehen des Thonerdemonobaryts nicht. Selbst über dem Gebläse findet ein Zusammenbacken des Pulvers nicht statt.

Nach den in Tab. I, A (S. 419) mitgetheilten Ergebnissen einer Bestimmung des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen, hält Thonerdemonobaryt, abweichend von der Dibarytverbindung, nur den kleineren Theil seines Wassers einigermassen fest gebunden. Beim Erhitzen auf 110° verbleiben im Rückstande nicht ganz 3 Mol. Wasser, welche sich im Allgemeinen dem Wasser des Thonerdedibaryts analog verhalten. Ohne dass für irgend eine grössere Temperaturdifferenz constantes Gewicht erzielt wird, kann von diesen 3 Mol. Wasser eins bei 130°, ein weiteres bei 220° ausgetrieben werden. Das letzte Mol. Wasser entweicht vollständig erst bei Glühhitze, dann aber, wie bei Thonerdedibaryt, fast momentan.

Von dem Thonerdemonobaryt wird übrigens das letzte

Wasser nicht so energisch, wie von der Dibarytverbindung zurückgehalten. Erhitzt man Thonerdemonobaryt, aus welchem das weniger fest gebundene Wasser entfernt ist, mit dichromsaurem Kali bis eben zum Schmelzen des letzteren, so tritt das gesammte Wasser aus.

37. 1,0036 Grm. des Präparates **34** lieferten bei einstündigem Erhitzen auf 260° 0,7083 Grm. Rückstand, entsprechend einer Abgabe von 29,42 % Wasser.

0,7040 Grm. des Rückstandes gaben, als mit dichromsaurem Kali (vgl. Versuch **19**) eben zum Schmelzen erhitzt wurde, 0,0337 Grm. Wasser ab, = 3,38 % der ursprünglichen Substanz.

Die Gesammtmenge des entwichenen Wassers beträgt mithin 32,80 %, statt 32,94 % in Versuch **34.**

38. 1,0135 Grm. des Präparates **35** hinterliessen bei 250° 0,7145 Grm. Rückstand, entsprechend der Abgabe von 29,50 % Wasser.

Durch Behandlung mit dichromsaurem Kali lieferte der Rückstand 0,0244 Grm. Wasser = 3,41 % der ursprünglichen Substanz.

Gesammtmenge des gefundenen Wassers = 32,91 %, statt 32,95 % in Versuch **35.**

Einwirkung von Kohlensäure auf gelösten Thonerdemonobaryt. — Kohlensäure fällt aus der heissen Lösung von Thonerdemonobaryt einen aus Nadeln bestehenden, alle Thonerde und fast allen Baryt enthaltenden Niederschlag.

Einwirkung von Kohlensäure auf festen Thonerdemonobaryt. — Präparate, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 1 Molekül oder weniger BaO enthalten, werden von dem trockenen Gase nicht angegriffen. Ein Mehrgehalt an Baryt hat aber die Aufnahme einer äquivalenten Menge Kohlensäure zur Folge.

39. Die Präparate **34** und **35** (aus verdünnter Thonerdedibarytlösung) absorbirten bei Glühhitze keine Kohlensäure.

40. 0,2805 Grm. Glührückstand von Präparat **26** (durch Alkohol gefällt) nahmen während ¼ stündigen Glühens 0,0029 Grm. CO_2 auf.

41. 0,2850 Grm. Glührückstand von Präparat **30** (aus concentrirter Thonerdedibarytlösung) absorbirten 0,0052 Grm. CO_2.

Zusammensetzung der Rückstände:

	40.		**41.**	
Al_2O_3	37,61 %	= 1 Mol.	36,35 %	= 1 Mol.
BaO	61,36 „	= 1,10 „	61,86 „	= 1,14 „
CO_2	1,03 „	= 0,06 „	1,79 „	= 0,12 „

3. Thonerdetribaryt.

Durch Behandlung von Thonerdehydrat mit einem grossen Ueberschuss von Baryt gelingt die Gewinnung einer wasserhaltigen Verbindung von je 1 Mol. Al_2O_3 und 3 Mol. BaO.

Dieser Thonerdetribaryt lässt sich aus Thonerdedibaryt jederzeit leicht herstellen, indem man 1 Theil (= 1 Mol.) von diesem mit 10 Theilen (= 15,8 Mol.) Barythydrat[1]) in 30 Theilen siedendem Wasser auflöst und die heiss filtrirte Lösung im Glaskolben einkocht. Sobald bis auf 28 Theile concentrirt ist, beginnt die neue Verbindung auszukrystallisiren. An der Kolbenwand zeigen sich wasserhelle Krystallwärzchen, welche während des weiteren Erhitzens trübe werden und zu einer undurchsichtigen Kruste verwachsen. Kommt das Gewicht der Lösung demjenigen der verwendeten festen Substanzen fast gleich und erscheint auf der Mutterlauge eine Salzhaut, so wird das noch Flüssige heiss abgegossen, darauf die Krystallkruste mit warmem Wasser gewaschen, nach Absprengen des Kolbens aus diesem entfernt und zwischen Filtrirpapier getrocknet. Die Ausbeute beträgt über 50 pCt. des angewandten Thonerdedibaryts.

In dieser Weise dargestellte Präparate enthalten auf je 1 Mol. Al_2O_3 constant 3 Mol. BaO, dagegen variirend $7^1/_2$ bis 11 Mol. H_2O. Beim Einkochen über freiem Feuer resultiren wasserärmere Substanzen, als wenn das Erhitzen im Oelbade geschieht. Offenbar wird aus den für Flüssigkeiten wenig durchlässigen, krystallinischen Krusten, welche den Gefässwänden äusserst fest anliegen, beim intensiveren Erhitzen der letzteren eine grössere Menge Wasser abge-

---

[1]) Beim Einkochen einer Lösung von 1 Thle. (= 1 Mol.) Thonerdedibaryt und 3 Thln. (= 4,8 Mol.) Barythydrat schied sich unveränderter Thonerdedibaryt ab.

0,5372 Grm. der Krystallisation gaben 0,5026 Grm. $BaSO_4$ = BaO [61,32] 61,44 % und 0,1097 Grm. Al_2O_3 = [20,64] 20,42 %.

Demzufolge erhält man auch aus Lösungen mit noch so grossem Ueberschuss an Baryt sicher reinen Thonerdedibaryt, wenn das Einkochen einige Male unterbrochen und erst nach Entfernung des in der Kälte ausgeschiedenen Barythydrats wieder fortgesetzt wird.

spalten. Die ursprüngliche Zusammensetzung entspricht am nächsten der Formel $Al_2O_3 3BaO . 11H_2O$.

Analyse der aus Thonerdedibaryt, sowie einem käuflichen, 60 %, Wasser enthaltenden Thonerdehydrat gewonnenen Präparate. Auf je 1 Mol. Al_2O_3 wurden 15,8 Mol. BaO verwendet.

42. Aus 30 Grm. Thonerdedibaryt. 0,3985 Grm. Substanz gaben 0,3975 Grm. $BaSO_4$ und 0,0585 Grm. Al_2O_3.

43. Aus 10 Grm. Thonerdehydrat. 0,4775 Grm. Substanz gaben 0,4740 Grm. $BaSO_4$ und 0,0700 Grm. Al_2O_3.

44. Aus 15 Grm. Thonerdehydrat. 0,2750 Grm. Substanz gaben 0,2714 Grm. $BaSO_4$ und 0,0402 Grm. Al_2O_3.

45. Aus 45 Grm. Thonerdedibaryt. 0,9380 Grm. Substanz gaben 0,8982 Grm. $BaSO_4$ und 0,1302 Grm. Al_2O_3.

46. Aus 30 Grm. Thonerdedibaryt. 0,6202 Grm. Substanz gaben 0,5889 Grm. $BaSO_4$ und 0,0842 Grm. Al_2O_3.

47. Aus 3 Grm. Thonerdedibaryt. 0,4122 Grm. Substanz gaben 0,3850 Grm. $BaSO_4$ und 0,0553 Grm. Al_2O_3.

Gefunden:	42.	43.	44.
Al_2O_3	14,68 % = 1 Mol.	14,66 % = 1 Mol.	14,62 % = 1 Mol.
BaO	65,50 „ = 3,00 „	65,18 „ = 3,00 „	64,81 „ = 2,99 „
H_2O	(19,82) „ = 7,73 „	(20,16) „ = 7,89 „	(20,57) „ = 8,05 „

Eingekocht: über freiem Feuer.

Gefunden:	45.	46.	47.
Al_2O_3	13,88 % = 1 Mol.	13,58 % = 1 Mol.	13,42 % = 1 Mol.
BaO	62,88 „ = 3,04 „	62,35 „ = 3,09 „	61,33 „ = 3,08 „
H_2O	(23,24) „ = 9,56 „	(24,07) „ = 10,13 „	(25,25) „ = 10,79 „

Eingek.: üb. freiem Feuer; im Oelbade.

Während nach Pelouze (vgl. S. 407) je 1 Mol. Fe_2O_3 4 Mol. CaO zu binden vermag, scheidet sich eine barytreichere Substanz als Thonerdetribaryt auch aus solchen Lösungen nicht ab, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 dreissig und mehr Mol. BaO enthalten.

Die Präparate **43** und **44** wurden aus Flüssigkeiten dargestellt, worin sich Baryt in dem erwähnten Ueberschusse deshalb vorfand, weil von dem verwendeten, schwierig löslichen Thonerdehydrat nur ein geringer Theil aufgenommen worden war.

Man kann Thonerdetribaryt auch ohne Einkochen, durch Vermischen einer heissen Thonerdedibarytlösung mit in seinem Krystallwasser geschmolzenem Barythydrat, zur Abscheidung bringen. Aber bei dem Versuche, die nach kurzer Zeit fein-

vertheilt ausfallende Substanz zu isoliren, wird sie durch das zur Beseitigung der grossen Menge überschüssigen Baryts erforderliche Wasser zum Theil zersetzt und enthält nachher auf je 1 Mol. Al_2O_3 weniger als 3 Mol. BaO.

Thonerdetribaryt besteht aus rundlichen Wärzchen, undeutlich-krystallinischen, nicht durchscheinenden, leicht zerreiblichen Krusten oder einem mattweissen Pulver. Abweichend von Thonerdemono- und -dibaryt, schmeckt der Thonerdetribaryt stark ätzend. In kaltem Wasser löst sich derselbe wenig, in 15 Theilen siedendem aber binnen Kurzem zu einer nicht ganz klaren Flüssigkeit.

Kocht man letztere nach dem Filtriren ein, so scheidet sich nicht wieder Thonerdetribaryt, sondern reiner Thonerdedibaryt in der bekannten Form ab.

48. Eine Lösung aus 15 Grm. des Thonerdetribaryts **46** und 7,5 Grm. Barythydrat lieferte Krystalle, von welchen 0,6084 Grm. 0,5708 Grm. $BaSO_4$ und 0,1250 Grm. Al_2O_3 gaben.

Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 20,55 %; BaO [61,32] 61,60 %.

Verhalten beim Erhitzen. — Grobgepulverter Thonerdetribaryt erleidet bei mässigem Erhitzen keine äusserlich wahrnehmbare Veränderung; durch starkes Glühen sintert er etwas zusammen.

Nach Tabelle I, C (S. 421) wird beim Erhitzen desselben auf 115° constantes Gewicht erzielt, welches sich auch erhält, wenn man die Temperatur um 10° erhöht.

Der Wassergehalt der hierbei zurückbleibenden Substanz beträgt aber nicht immer der Tabelle entsprechend 6,53 Moleküle; in anderen Präparaten bleibt etwas mehr Wasser gebunden.

49. 1,2577 Grm. des Präparates **45** mit 9,56 Mol. Wasser gaben 0,0818 Grm. = 6,50 % = 2,67 Mol. H_2O ab. Der Rückstand enthielt also noch 6,89 Mol. H_2O.

Muthmasslich existirt eine Verbindung von der bestimmten Zusammensetzung $Al_2O_3BaO . 7H_2O$. Dass die bei 115° erhaltenen Rückstände etwas wasserärmer sind,

beruht vielleicht darauf, dass bei der Darstellung des verwendeten Thonerdetribaryts die von der Gefässwandung aus auf denselben wirkende Hitze (vgl. S. 413) auch etwas fester gebundenes Wasser abgespalten hat.

Das schwieriger entweichende Wasser des Thonerdetribaryts zeigt im Allgemeinen ein dem Wasser des Thonerdedibaryts analoges Verhalten. Einige Zeit auf 150° erhitzt gewesene Substanz enthält noch etwa 6 Mol. Wasser; Erhitzen auf 165° bewirkt aber rasch ein Herabsinken des Wassergehaltes bis auf weniger als 3 Moleküle. Nicht ganz 2 Mol. Wasser werden selbst bei 255° noch zurückgehalten.

Wie die schon beschriebenen Thonerdebarytverbindungen, entlässt auch der Thonerdetribaryt den sehr fest gebundenen Antheil seines Wassers, abweichend vom Barythydrat, beim Glühen sehr rasch.

Schmelzendes dichromsaures Kali treibt wieder nur eine seiner Temperatur entsprechende Menge Wasser aus. Von letzterem bleibt noch ein volles Molekül (die doppelte Menge wie bei Thonerdedibaryt) zurück, wenn nur eben zum völligen Schmelzen erhitzt wird.

50. Präparat 42 lieferte bei der Wasserbestimmung, Tabelle I, C, nach dreistündigem Erhitzen auf 255° einen Rückstand, welcher noch 4,59% = 1,83 Mol. Wasser enthielt. Durch Erhitzen von 0,3595 Grm. des Rückstandes mit dichromsaurem Kali

1) bis eben zum Schmelzen des letzteren entwichen	0,0085 Grm.	= 2,01 %	= 0,80 Mol. H_2O;
2) nach 5 Minuten dauerndem Schmelzen waren ausgetrieben	0,0108 „	= 2,55 „	= 1,02 „ „ .
3) nach 10 Minuten dauerndem Erhitzen zur schwachen Rothgluth	0,0175 „	= 4,13 „	= 1,65 „ „ .
4) nach kurzem Erhitzen bis zum Erweichen des Glases	0,0190 „	= 4,49 „	= 1,79 „ „ .

Einwirkung der Kohlensäure auf gelösten Thonerdetribaryt. — Leitet man Kohlensäure in eine heisse Lösung von Thonerdetribaryt, so bildet sich ein aus mikro-

skopischen, meist stumpfen Nadeln bestehender Niederschlag, in welchem sämmtliche Thonerde und fast aller Baryt enthalten sind.

Einwirkung von Kohlensäure auf festen Thonerdetribaryt. — Wie Thonerdedibaryt, so absorbirt auch Thonerdetribaryt erst beim beginnenden Glühen Kohlensäure einigermassen lebhaft. Je 1 Mol. Thonerdetribaryt vermag bei allmählicher Temperatursteigerung 2 Mol. Kohlensäure zu binden. Wasserfreie, durch Glühen etwas zusammengesinterte Substanz wird durch Kohlensäure nicht ganz so weit abgesättigt.

51. I. 2,3903 Grm. des Präparates 45 gaben 2,1198 Grm. Glührückstand. Auf 3,04 Mol. BaO sind absorbirt worden: 2,01 Mol. CO_2.

II. 2,4060 Grm. des Präparates 45 gaben 2,1350 Grm. Glührückstand. Auf 3,04 Mol. BaO sind absorbirt worden: 2,02 Mol. CO_2.

52. I. 0,3720 Grm. des entwässerten Präparates 42 gaben 0,4202 Grm. Glührückstand. Auf je 3,00 Mol. BaO sind absorbirt worden: 1,66 Mol. CO_2.

II. 0,4378 Grm. des entwässerten Präparates 42 gaben 0,4938 Grm. Glührückstand. Auf je 3,00 Mol. BaO sind absorbirt worden: 1,63 Mol, CO_2.

Verhalten des Thonerdetribaryts gegen Sauerstoff. — Bei der leichten Abspaltbarkeit von Baryt aus den daran reicheren Aluminaten fragte es sich, ob vielleicht Sauerstoff einen Theil des Baryts in Bariumsuperoxyd zu verwandeln vermöge.

Präparate, welche in Wasserstoff auf die zur Bildung von Bariumsuperoxyd günstigste Temperatur (s. weiter unten), wie auch stärker oder schwächer erhitzt gewesen sind, nehmen aber, wenn bei gleicher Temperatur Luft darüber geleitet wird, niemals an Gewicht zu; auch zeigt die qualitative Prüfung der Rückstände, dass eine Aufnahme von Sauerstoff nicht stattgefunden hat.

Bemerkungen zu Thonerde-Mono-, Di-, Tribaryt.

Die mit diesen Substanzen ausgeführten Bestimmungen des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen sollten

besonders zeigen, ob die Verbindungen sich von einem Thonerdehydrat der Zusammensetzung $Al_2(OH)_6 = Al_2O_3 . 3H_2O$ durch Austausch von bezw. 2, 4, 6 At. Wasserstoff gegen 1, 2, 3 At. Barium oder von 1, 2, 3 Mol. Wasser gegen ebenso viele Mol. Baryt ableiten lassen. Man konnte vermuthen, dass in diesem Falle die in Frage stehenden Verbindungen vom Mono- zum Tribaryt bezw. 2, 1, 0 Mol. Wasser besonders fest gebunden halten würden.

Nun aber enthalten die Substanzen:

	$Al_2O_3BaO . 6H_2O$;	$Al_2O_32BaO . 5H_2O$;	$Al_2O_33BaO . 11H_2O$
1) an einigermassen schwer (über 115°) auszutreibendem Wasser:	fast 3 Mol.;	5 Mol.;	7 Mol.
2) an sehr schwer (über 250°) entweichendem Wasser:	fast 1 Mol.;	1 Mol.;	fast 2 Mol.
3) schliesslich an Wasser, welches beim Erhitzen mit dichromsaurem Kali, bis eben zum Schmelzen, noch zurückgehalten wird:	0 Mol.;	0,5 Mol.;	1 Mol.

Die Menge des fester gebundenen Wassers steigert sich also vom Thonerdemonobaryt zum Thonerdetribaryt, was mindestens nicht zu Gunsten der obigen Ableitung spricht.

Andererseits ist man aber auch nicht dazu berechtigt, die Thonerdebarytverbindungen vom Barythydrat unter der Annahme eines theilweisen Ersatzes von Wasserstoff durch Aluminium oder von Wasser durch Thonerde abzuleiten: denn das Verhalten der Substanzen beim Erhitzen für sich und mit dichromsaurem Kali zeigt, dass wenigstens das sehr fest gebundene Wasser nicht durch Einfluss des Baryts zurückgehalten wird.

Im Allgemeinen erinnern die besprochenen Aluminate bezüglich der Eigenschaften des in ihnen enthaltenen Wassers an das Thonerdehydrat; doch lässt sich hier, wie in so vielen anderen Fällen, über die Vertheilung des Wassers bezw. seiner Bestandtheile im Molekül Bestimmtes nicht angegeben.

Tabelle I.

Bestimmungen des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen.[1])

A. Thonerdemonobaryt.

Verwendet: Präp. 35 mit einem auf die Formel $Al_2O_3BaO.7H_2O$ passenden Wassergehalt. Berechnet: 7 Mol. H_2O = 32,99 %, mithin 1 Mol. H_2O = 4,71 %.

Substanzmenge: 1,0038 Grm.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzg.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprech. Mol. H_2O	% pro Stunde.
Luft.	110	2 Stdn.	0,1957	19,50	4,14	9,75
	110	1 „	0,2002	19,94	4,23	0,45
	110	2 „	0,2052	20,44	4,34	0,25
	110	1 „	0,2058	20,50	4,35	0,06
	120	1 „	0,2095	20,87	4,43	0,37
	120	1 „	0,2120	21,12	4,48	0,25
	130	2 „	0,2220	22,12	4,69	0,50
	130	6 „	0,2340	23,31	4,95	0,20
	130	1 „	0,2345	23,36	4,96	0,05
	145	1 „	0,2413	24,04	5,10	0,68
	160	2 „	0,2547	25,37	5,38	0,67
	160	3 „	0,2595	25,85	5,49	0,16
	160	1 „	0,2605	25,95	5,51	0,10
	165	1 „	0,2620	26,10	5,54	0,15
	175	2 „	0,2660	26,50	5,62	0,20
	175	6 „	0,2710	27,00	5,73	0,08
	200	2 „	0,2772	27,62	5,86	0,31
	200	1 „	0,2782	27,71	5,88	0,10
	220	3 „	0,2843	28,32	6,01	0,20
	230	1 „	0,2870	28,59	6,07	0,27
	250	2 „	0,2940	29,29	6,22	0,35
	250	1 „	0,2945	29,34	6,23	0,05
	0,3750 Grm. des Rückstandes im Glasrohr erhitzt:					
Wasserstoff.	Rgl.	5 Min.	0,0178	32,69	6,94	
	z. Erw. d. Gl.	2 „	0,0193	32,97	7,00	

[1]) Bemerkungen s. S. 421.

B. Thonerdedibaryt.

Verwendet: Präp. **16** von der Zusammensetzung $Al_2O_3\,2\,BaO\,.\,5\,H_2O$.
Berechnet: 5 Mol. H_2O = 18,04 %, mithin 1 Mol. H_2O = 3,607 %.

I. Substanzmenge: 1,0032 Grm.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzung.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprechend Mol. H_2O.	% pro Stde.
		Stdn.				
Luft.	125	2	—	—	—	—
	145	1	0,0034	0,34	0,09	0,34
	155	3	0,0514	5,12	1,42	1,60
	155	12	0,1157	11,53	3,20	0,53
	155	6	0,1187	11,83	3,28	0,05
	155	3	0,1200	11,96	3,32	0,04
	180	3	0,1242	12,38	3,43	0,14
	180	6	0,1260	12,56	3,48	0,03
	205	2	0,1287	12,83	3,56	0,13
	205	1	0,1300	12,96	3,59	0,13
	230	1	0,1337	13,33	3,69	0,37
	255	2	0,1382	13,78	3,82	0,22
	255	1	0,1407	14,03	3,89	0,25
	255	2	0,1422	14,17	3,93	0,07
	285	1/2	0,1427	14,22	3,94	
	N.z.Gl.	1/4	0,1467	14,62	4,05	
	"	1/4	0,1470	14,65	4,06	
	"	1/4	0,1492	14,87	4,12	
	Rgl.	1/4	0,1735	17,29	4,79	

0,4235 Grm. des Rückstandes im Glasrohr erhitzt:

Erhitzt in	Temp.	Dauer	Gefunden	% insgesammt	Mol. H_2O
		Min.			
Luft.	Z.Erw. d. Gl.	2	0,0045	18,17	5,04

II. Substanzmenge: 2,5137 Grm.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzung.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprechend Mol. H_2O.	% pro Stde.
		Stdn.				
Luft.	125	2	—	—	—	—
	135	1½	0,0010	0,04	0,01	0,03
	145	1½	0,0027	0,11	0,03	0,05
	155	1½	0,0312	1,24	0,34	0,76
	155	3	0,1875	7,46	2,07	2,07
	155	3	0,2610	10,38	2,88	0,97
	155	3	0,2759	10,98	3,04	0,20
	155	6	0,2885	11,48	3,18	0,08
	155	6	0,2960	11,78	3,26	0,05
	165	1½	0,3050	12,13	3,36	0,24
	180	1½	0,3147	12,52	3,47	0,26
	180	3	0,3157	12,56	3,48	0,01
	180	3	0,3182	12,66	3,51	0,03
	205	3	0,3255	12,95	3,59	0,10
	205	3	0,3269	13,00	3,61	0,02
	235	2	0,3309	13,16	3,65	0,08
	240	2	0,3392	13,49	3,74	0,17
	250	2	0,3412	13,57	3,76	0,04
	Rgl.	1/4	0,4329	17,22	4,77	

1,0620 Grm. des Rückstandes im Glasrohr erhitzt:

Erhitzt in	Temp.	Dauer	Gefunden	% insgesammt	Mol. H_2O
		Min.			
Wasserstoff.	Z.Erw. d. Gl.	2	0,0114	18,11	5,02

C. Thonerdetribaryt.

Verwendet: Präp. 42 von der Zusammensetzung $Al_2O_3 3BaO . 7,73 H_2O$.
Berechnet: 7,73 Mol. H_2O = 19,82 %, mithin 1 Mol. H_2O = 2,565 %.
Substanzmenge: 1,0000 Grm.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzg.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprech. Mol. H_2O.	% pro Stunde.	Rückstand enthält noch Mol. H_2O.
Luft.	115	2 Stdn.	0,0301	3,01	1,17	1,51	6,56
	115	1 „	0,0308	3,08	1,20	0,07	6.53
	115	2 „	—	—	—	—	—
	125	1 „	—	—	—	—	—
	135	2 „	0,0333	3,33	1,29	0,13	6,44
	150	1 „	0,0413	4,13	1,61	0,80	6,12
	165	2 „	0,1258	12,58	4,90	4,23	2.83
	165	3 „	0,1353	13,53	5,27	0,32	2,46
	165	1 „	0,1361	13,61	5,31	0,08	2,42
	170	1 „	0,1365	13,65	5,32	0,04	2,41
	180	2 „	0,1380	13,80	5,38	0,08	2,35
	180	6 „	0,1403	14,03	5,47	0,04	2,26
	185	1 „	—	—	—	—	—
	205	2 „	0,1423	14,23	5,55	0,10	2,18
	205	1 „	—	—	—	—	—
	225	3 „	0,1448	14,48	5,65	0,08	2,08
	235	1 „	0,1463	14,63	5,70	0,15	2,03
	255	2 „	0,1511	15,11	5,89	0,24	1,84
	255	1 „	0,1513	15,13	5,90	0,02	1,83
0,4678 Grm. des Rückstandes im Glasrohr erhitzt:							
Wasserstoff.	Rgl.	5 Min.	0,0176	18,32	7,14		
	Z. Erw. d. Gl.	2 „	0,0253	19,72	7,69		

Bemerkungen. Für Temperaturen bis 300° kam ein mit Scheibler'schem Thermoregulator ausgestattetes Trockenschränkchen zur Verwendung. Die Temperaturangaben beziehen sich auf den Innenraum einer das letztere durchsetzenden Glasröhre, und zwar an der Stelle, wo das mit gepulverter Substanz beschickte Porcellanschiffchen sich befand.

Ein kurzer Verbrennungsofen diente zur Erzeugung höherer Temperaturen. Dieselben sind durch Abkürzungen bezeichnet, und zwar ist: N. z. Gl. = Nicht zum Glühen, D. Rgl. = Dunkel-Rothgluth, Rgl. = Rothgluth, H. Rgl. = Hell-Rothgluth, z. Erw. d. Gl. = der Temperatur, wo schwer schmelzbares Glas zu erweichen beginnt.

Während der Operation wurden Luft oder Wasserstoff, welche durch Natronkalk und Schwefelsäure von Kohlensäure und Wasser befreit waren, in langsamem Strom über die Substanz geleitet.

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)

Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg.

8. Ueber das Verhalten des Conglutins aus Lupinensamen zu Salzlösungen;

von

H. Ritthausen.

Die im Jahre 1868 von mir veröffentlichten Untersuchungen über die Eiweisskörper der Lupinensamen [1]) führten zur Gewinnung eines Eiweisskörpers, der nach Zusammensetzung und Eigenschaften wesentlich verschieden war nicht nur von den thierischen, sondern auch den bekannten pflanzlichen Proteïnsubstanzen, sehr grosse Aehnlichkeit zeigte mit der von mir aus bitteren und süssen Mandeln dargestellten Substanz und einen gleich hohen oder höheren Stickstoffgehalt als Glutin (thier. Leim) und der im Gluten (Kleber) enthaltene Pflanzenleim (Gliadin) besass; mit Rücksicht auf dies Stickstoffverhältniss nannte ich den Körper Conglutin. Ich hatte ihn, um es kurz anzugeben, in folgender Weise dargestellt. Das stark sauer reagirende Pulver der Samen (sie enthalten grössere Mengen Citronensäure, Oxalsäure und wenig Aepfelsäure) wurde mit der 6—8fachen Menge Wasser durchrührt, dann Kalilösung bis zur bleibenden alkalischen Reaction hinzugesetzt, die hiernach erhaltene filtrirte oder decantirte Lösung mit Essigsäure gefällt, und der in reichlicher Menge entstandene, rasch zu einer dichten, klebrigen, zähflockigen Masse sich absetzende Niederschlag mit Wasser, Weingeist, absolutem Alkohol gewaschen, mit Aether extrahirt u. s. w.; durch Wiederauflösen in mit Kalihydrat versetztem Wasser (1 : 1000), Filtriren, Fällen der filtrirten Lösung u. s. w. wurde die Substanz möglichst rein gewonnen. Die Ausbeute war beträchtlich, gelbe Lupinen gaben 15—33 pCt. trockne Rohsubstanz. [2])

---

[1]) Dies. Journ. **103**, 78—85; auch Ritthausen, die Eiweisskörper der Getreidearten etc., S. 188—203.

[2]) Eine Darstellung in grösserem Maassstabe ergab von 500 Pfd. Samen 110 Pfd. Rohprodukt = 22 pCt.

Für gereinigte aschefreie Substanz fand ich als mittlere Zusammensetzung (N mittelst Natronkalkverbrennung):

C = 50,83; H = 6,92; N = 18,33; S = 0,91; O = 23,24 pCt.

Bei Bestimmung des N-Gehalts verschiedener, aus den Rohprodukten dargestellter, möglichst reiner Präparate wurden 17,77, 17,87, 18,12, 18,33 pCt., für weniger reine 17,61, 17,58 pCt. N gefunden (sämmtlich berechnet auf aschehaltige Substanz).

Bezüglich des Verhaltens des Conglutins zu Salzlösungen ergaben die früheren Untersuchungen, dass es in Lösungen bis zu 1 $^0/_0$ Salzgehalt in geringer Menge nur löslich ist, in den Flüssigkeiten jedoch, aus welchen das Rohprodukt gefällt ist und die den grössten Theil des Kaliumphosphats, Chlorkaliums, der Citronen-, Aepfel- und Oxalsäure (als Kalisalze) enthalten, beträchtliche Mengen davon gelöst bleiben, ebenso auch in den Mutterlaugen des aus Lösungen des Roh-Conglutins gefällten reineren Präparates; Kupfersalzlösungen erzeugten in diesen Mutterlaugen bedeutende Niederschläge kupferhaltiger Proteïnsubstanz, und sofern diese ebenfalls für Conglutin angesehen wird, wäre damit zum Mindesten erwiesen, dass die Fällung bei Gegenwart von Salzen unvollständig ist, und ein nennenswerther Theil des Körpers gelöst bleibt.

Ueber das vor einiger Zeit erst untersuchte Verhalten zu concentrirteren Salzlösungen habe ich in diesem Journal [2] 24, 221—224 vorläufige Mittheilungen gemacht. Die Versuche zeigen, dass sowohl von den rohen, als auch den gereinigten, nach dem in Kürze bezeichneten Verfahren dargestellten Conglutinpräparaten in 5proc. Kochsalzlösung von gewöhnlicher Temperatur (ebenso in Lösungen von KCl, $CaCl_2$, NH_4Cl u. a. m.), ein sehr grosser Theil gelöst wird, ein geringerer Theil davon jedoch unlöslich ist, dass diese Substanzen demnach in zwei von einander verschiedene Proteïnkörper zerlegt werden.

Ich führte daselbst bereits die Resultate einer Bestimmung des quantitativen Verhältnisses der Gemengtheile für Roh-Conglutin an, und zwar: 1) Menge der aus der Salz-

wasserlösung durch Zusatz von Wasser (4—5faches Volum); 2) der durch schwefelsaures Kupfer zur Mutterlauge von 1) gefällten Substanz, und 3) Menge der unlöslichen Substanz (durch Auflösen in Kaliwasser, Filtriren etc. gereinigt) nebst Verlust und verunreinigende Materien.

1)	= 52,9 pCt.	} 82,1 pCt.	
2)	= 14,3 „		
3)	= 15,8 „		
4)	= 17,9 „		(Verlust und Verunreinigungen.)

Eine spätere Bestimmung ergab für 1 u. 2 = 62,5 pCt.

Für gereinigte Präparate (s. oben): a) Substanz, enthaltend 18,06 pCt. N, aschefrei 18,36 pCt. N; b) Substanz, enthaltend 17,6 pCt. N; c) Substanz mit 17,8 pCt. N (b. und c. für aschehaltige Substanz) fand ich:

	a.	b.	c.
1)	61,7	23,4	44,9
2)	7,0	13,9	12,5
3)	29,0	60,4	37,8
Verlust	2,3	2,3	4,8

Die in Salzwasser unlöslichen Rückstände dieser letzteren Präparate lösten sich in Kaliwasser vollständig, ohne wesentliche Trübung auf, so dass sie nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol getrocknet, direct gewogen werden konnten.

Das Mengenverhältniss der löslichen und unlöslichen Proteïnsubstanz ist in der Art verschieden, dass in den stickstoffreicheren Präparaten der lösliche, in den stickstoffärmeren der unlösliche Proteïnkörper vorwaltet.

A. Die salzlösliche Proteïnsubstanz.

Durch Zusatz der 4—5fachen Menge Wasser zur Salzwasserlösung wird eine bedeutende Menge Substanz in dichten Flocken abgeschieden, die sich rasch zu Boden setzen und zu einer zähschleimigen, klebrigen, etwas gelb oder bräunlichgelb gefärbten, klaren oder wenig trüben Masse zusammenfliessen; ein anderer Theil bleibt, die Lösung milchig trübend, suspendirt, setzt sich aber bei längerer Ruhe grösstentheils ab; in der etwa 1 % Salz enthaltenden Mutterlauge

findet man danach noch eine nicht unbedeutende Menge gelöst, und wird durch weiteren Zusatz von Wasser, obwohl starke Trübung eintritt, nichts mehr gefällt. Die Menge der gelösten Substanz steht im Verhältniss zur Salzlösung.

Die Fällung, nach dem Waschen mit Wasser mit Alkohol übergossen, erhärtet bald und verwandelt sich in eine anfangs noch zähe, danach aber bröckliche, krümelnde Masse[1]), welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure als gelblich gefärbte, weisse, glanzlose (nur grössere Stücke zeigen auf den Bruchflächen Glasglanz), leicht zum feinsten Pulver zerreibliche Substanz erhalten wird.

Ihre Zusammensetzung wurde durch folgende Analysen festgestellt, und hierzu verwandt:

1) Präparat aus Rohconglutin;

2) Präparat aus in der älteren Weise gereinigtem Conglutin, und zwar: a) aus Conglutin mit 18,06 % N und 1,67 % Asche, aschefrei 18,36 % N; b) aus einem solchen mit 17,6 % N (Aschegehalt nicht bestimmt, s. S. 424);

3) Präparat aus Präparat 1) durch Auflösen in Kaliwasser, Fällen mit Essigsäure und Lösung des Niederschlags in 5proc. Salzwasser u. s. w. dargestellt.

Die Substanzen wurden zur Analyse stets bei 125° bis 130° getrocknet.

1)	0,3119	Grm.	gaben	0,5649	Grm.	CO_2	und	0,1893	Grm. H_2O.
	0,2819	„	„	0,5124	„	„	„	0,1714	„ „
	0,3154	„	„	0,5721	„	„	„	0,2058	„ „
				(Verbrennung mit chromsaurem Blei).					
	0,2474	„	„	39,000 Ccm. N bei 21° und 759 Mm.					
	1,0353	„	„	0,065 Grm. $BaSO_4$.					
	0,7581	„	„	0,0065 „ Asche.					

[1]) Um sie in möglichst fein zertheiltem Zustande zu erhalten, muss nach dem Aufgiessen des Alkohols mit dem Glasstabe gut durchgerührt werden; grössere Stücke sind durch Druck leicht zu zerkleinern; die an den Glaswänden festsitzende Substanz lässt sich, mit Alkohol benetzt, mittelst eiserner Spatel abkratzen. Man fällt am besten in starkwandigen Glasgefässen.

2a) 0,2200 Grm. gaben 0,4008 Grm. CO_2 und 0,1370 Grm. H_2O.
0,2576 „ „ 41,08 Ccm. N bei 16,4° und 759 Mm.
0,8167 „ „ 0,057 Grm. $BaSO_4$.
0,6221 „ „ 0,0066 „ Asche.
2b) 0,2739 „ „ 0,4983 „ CO_2 und 0,1736 Grm. H_2O.
0,2713 „ „ 43,87 Ccm. N bei 16,8° und 747 Mm.
0,8520 „ „ 0,072 Grm. $BaSO_4$.
0,7189 „ „ 0,0071 „ Asche.
3) 0,2642 „ „ 0,4852 „ CO_2 und 0,1687 Grm. H_2O.
0,2596 „ „ 40,09 Ccm. N bei 14,4° und 768 Mm.
0,8781 „ „ 0,0473 Grm. $BaSO_4$.
0,2660 „ „ 42,18 Ccm. N bei 15,9° und 753 Mm.
0,5424 „ „ 0,0016 Grm. Asche.

Hieraus berechnet sich:

	1.			Mittel.	2.		3.	
					a.	b.		
C	49,40	49,57	49,47	49,48	49,686	49,616	50,09	—
H	6,74	6,75	7,25	6,75	6,920	7,02	7,09	—
N	—	17,91	—	17,91	18,52	18,45	18,32	18,31
S	—	0,86	—	0,86	0,96	1,16	0,74	—
Asche	—	0,857	—	0,86	1,06	1,00	—	0,295

Aschefrei:

	1.	2.			3.	
		a.	b.	Mittel.		
C	49,90	50,21	50,11	50,16	50,23	—
H	6,81	7,00	7,06	7,03	7,11	—
N	18,06	18,71	18,63	18,67	18,37	18,36
S	0,86	0,97	1,17	1,07	0,74	—
O	14,37	23,11	23,03	23,07	23,55	—

Der Besprechung dieser analytischen Ergebnisse, sowie der Eigenschaften des Körpers glaube ich noch Angaben über Zusammensetzung und Beschaffenheit einiger direct aus Samen mittelst Salzlösung dargestellter Substanzen vorausschicken zu müssen.

B. Die salzlöslichen Proteïnsubstanzen aus Samen gelber und blauer Lupinen.

Zur Extraction mittelst 5proc. Salzwasser wandte ich das fein gemahlene Pulver der Samen sowohl in unverändertem Zustande, als auch zuvor mit Aether entfettet an. Bei der Behandlung der gelben Lupinen mit Aether wurden die nach

jedesmaligem Durchschütteln aufgeschwemmten feinsten Theilchen mit der Aetherfettlösung abgegossen und für sich gesammelt; sie bildeten nach dem Trocknen eine feinpulverige, mehlige gelblich-weisse Masse, die wegen ihres hohen Gehaltes an Proteïnkörpern Klebermehl genannt sein mag.

Dies Klebermehl enthielt, bei 120° getrocknet (9,66 % Trockenverlust) 10,84 % N oder 59,6 % Proteïnsubstanz (10,84 × 5,5) und 4,41 % Asche.

Die Salzwasserlösungen von unveränderten, wie auch von entfetteten Lupinen klären sich nach Zusatz von Wasser langsam, so dass man mindestens 24 Stunden in der Kälte stehen lassen muss, um möglichst viel an Fällung zu erhalten; diese aber, ebenso die Fällung aus Lösungen von Klebermehl, ist im Wesentlichen von der Beschaffenheit des Niederschlags aus den Lösungen der älteren Conglutinpräparate, nur gemischt mit einem flockig sich ausscheidenden Körper, sie kann demnach nicht für eine reine Substanz gehalten werden.

Zugleich wurden einige Präparate durch Behandlung der Lupinen mit Kaliwasser (Kalilösung zu dem in viel Wasser aufgeschwemmten Pulver bis zur bleibenden alkalischen Reaction), Filtriren, Fällen mit Essigsäure u. s. w. dargestellt, um ihre Zusammensetzung mit der der anderen, mittelst Salzwasser dargestellten Substanzen zu vergleichen.

1. Substanzen aus Klebermehl:

a) mittelst Salzwasser (5 % NaCl);

b) mittelst Kaliwasser.

	a.[1]	b.[2]	Aschefrei. a.	Aschefrei. b.
C	49,68	49,12	50,40	50,22
H	6,88	6,78	7,00	6,93
N	18,05	17,69	18,34	18,09
Asche	1,60	2,20	O + S = 24,26	24,76
S	nicht best.	—		

[1]) 0,2770 Grm. gaben 0,4973 Grm. CO_2 und 0,1692 Grm. H_2O.
0,2901 „ „ 43,92 Ccm. N bei 12,1° und 764 Mm.
0,7148 „ „ 0,0115 Grm. Asche.

[2]) 0,2458 „ „ 0,4427 „ CO_2 und 0,1501 Grm. H_2O.
0,3017 „ „ 44,72 Ccm. N bei 12,2° und 765 Mm.
0,7593 „ „ 0,0167 Grm. Asche.

Der Unterschied zwischen beiden Präparaten ist, wie man sieht, sehr gering, wenn die Zusammensetzung für aschefrei verglichen wird.

Die Gehalte des Klebermehls an Proteïnsubstanz fand ich, wie folgt, bei Extraction

	mit Salzlösg.	mit Kaliwasser.	Proteïn, ber. aus dem gef. N (S. 427).
Gefällt durch Wasser	28,36 %	43,90 % (gefällt durch Essigsäure)	
„ „ Cu-Lösung in der Mutterlauge	15,61 „	5,28 „	
	43,97 %	49,18 %	59,6 %

und geht aus diesen Bestimmungen hervor, dass ein beträchtlicher Theil N in anderen, als Proteïnverbindungen, darin vorhanden ist.

2. Substanzen aus gepulverten gelben Lupinen.

a) Präparat aus rohem Pulver mittelst Salzwasser;
b) desgl., nach der Fällung sofort in Kaliwasser gelöst und aus der Lösung mit Essigsäure gefällt;
c) desgl., aus fettfreiem Pulver, das zuvor mit Wasser extrahirt ist[1]), mit Kaliwasser.

	a.	b.	c.[2])		Aschefrei. a.	Aschefrei. b.	Aschefrei. c.
C	49,85	49,71	49,94		50,58	50,26	50,66
H	6,96	6,81	6,88		7,06	6,89	6,98
N	17,78	18,08	17,94		18,04	18,28	18,20
S	nicht best.	1,00	0,90	S	24,32 (S + O)	1,01	0,91
Asche	1,45	1,11	1,42	O		23,56	23,25

[1]) In Wasser lösen sich, wie ich schon früher bemerkte, ausser einem grossen Theil der Salze und anderer Bestandtheile auch kleine Mengen Proteïnsubstanzen auf; die Lösung giebt die bekannten Proteïnreactionen, und mit wenig Kupfervitriol und Kali eine violettblaue Flüssigkeit. Die von Vines beobachtete sogenannte Biuretreaction vermochte ich in keinem Falle zu bestätigen. Alkohol fällt daraus eine sehr unreine, zu Untersuchungen völlig ungeeignete Substanz.

[2]) a. 0,2890 Grm. gaben 0,5283 Grm. CO_2 und 0,1811 Grm. H_2O.
0,283 „ „ 42,93 Ccm. N bei 15,4° und 762,5 Mm.
0,8335 „ „ 0,0121 Grm. Asche.

Die aus Salzwasserlösung gefällte Substanz a. wurde durch Auflösen in Kaliwasser (sie löste sich leicht und völlig klar darin auf), Fällen mit Essigsäure u. s. w. in reinerem Zustande, reicher an Stickstoff, ärmer an Kohlenstoff, gewonnen (Substanz b), und zeigte sich dann nur wenig verschieden von dem durch Behandlung des Lupinenpulvers mit Kaliwasser dargestellten Präparat C.

Die Substanz b löste sich aber auch in Salzwasser grösstentheils wieder auf; eine Bestimmung ergab, dass nur 7,7 % davon ungelöst zurückblieben, während die Substanz c. hierbei 15,8 % Rückstand gab, also 84,2 pCt. in Salzwasser lösliche Proteïnsubstanz.

Aus diesem Verhalten darf wohl der Schluss gezogen werden, dass die salzlösliche N-reiche Proteïnsubstanz der Lupinen durch Auflösen in Kaliwasser weder in ihrer Zusammensetzung, noch in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln Veränderungen erleidet und der nach Behandlung mit Kaliwasser in Salzlösung unlösliche Körper verschieden ist von dem N-reichen, was auch die weiterhin mitzutheilenden Untersuchungen desselben darthun.

In welchen Mengen die gefällten Proteïnsubstanzen bei Anwendung der verschiedenen Lösungsmittel aus gelben Lupinen erhalten werden, wird durch folgende Bestimmungen veranschaulicht. Es gaben

Rohe Lupinen		Entfettet und mit Wasser extrahirt	
Salzwasserlösg.	Kaliwasserlösg.	Salzwasserlösg.	Kaliwasserlös.
a) 12,00 % b) 11,70 „	23,7 %	19,9 %	30 %

Niederschlag durch Wasser oder Essigsäure (Kaliwasserlösung), und beweisen diese Zahlen, dass mit Anwendung

b. 0,2818 Grm. gaben 0,5137 Grm. CO_2 und 0,1728 Grm. H_2O.
0,2844 „ „ 43,18 Ccm. N bei 13,5° und 768 Mm.
0,8852 „ „ 0,1644 Grm. $BaSO_4$.
0,7577 „ „ 0,0084 „ Asche.
c. 0,2714 „ „ 0,4970 „ CO_2 und 0,1679 Grm. H_2O.
0,2904 „ „ 43,41 Ccm. N bei 12,6° und 767 Mm.
0,8622 „ „ 0,0568 Grm. $BaSO_4$.
0,7675 „ „ 0,0109 „ Asche.

von Kaliwasser viel grössere Mengen Proteïnsubstanzen zu gewinnen sind, als mit Salzwasser.

Aehnliche Resultate erhielt ich bei Untersuchung der

3. Substanzen aus blauen Lupinen.

Zunächst untersuchte ich ein von meinen früheren Arbeiten herstammendes Präparat auf sein Verhalten zu Salzlösung; es ergab sich, dass sich ein allerdings nur geringer Theil desselben darin löste, der grössere Theil ungelöst blieb. Zugleich wurde Salzwasserlösung von gepulverten frischen Samen dargestellt, und verhielt sich diese, gleich der aus dem erwähnten Präparat, wie die Lösungen von gelben Lupinen: Wasser fällte daraus einen Proteïnkörper von derselben Beschaffenheit, wie die Substanz aus Salzwasserlösung von gelben Lupinen oder den älteren Conglutinpräparaten von diesen Samen. Die Zusammensetzung ist folgende:

a) Substanz aus dem Conglutinpräparat blauer Lupinen;
b) Substanz von frischen Samen.

	a.[1]	b.[1]		Aschefrei. a.	Aschefrei. b.
C	49,16	50,03		49,90	50,39
H	6,70	6,90		6,80	6,94
N	17,82	18,11		18,09	18,22
S	—	0,48	S } O }	25,21	23,96
Asche	1,51	0,62			0,49

Sie ist demnach für beide Präparate nicht wesentlich verschieden von der Zusammensetzung der gleichen Substanz aus gelben Lupinen (S. 428), und zeigt Substanz b. fast genau dieselben Zahlenverhältnisse, wie die reinsten, unter A. bezeichneten Materien, nur der Gehalt an Schwefel ist wesentlich

---

[1]) a. 0,2840 Grm. gaben 0,5119 Grm. CO_2 und 0,1713 Grm. H_2O.
0,2976 „ „ 45,11 Ccm. N bei 17,3° und 771 Mm. oder 0,05303 Grm. N.
0,7838 „ „ 0,0118 Grm. Asche.
b. 0,2418 „ „ 0,4436 „ CO_2 u. 0,1502 Grm. H_2O.
0,2401 „ „ 36,5 Ccm. N bei 13,5° und 768 Mm. = 0,04348 Grm. N.
0,8449 „ „ 0,0300 Grm. $BaSO_4$ = 0,004119 Grm. S.
0,7220 „ „ 0,0045 „ Asche.

geringer. Schon bei Untersuchung des Eiweisskörpers der süssen und bitteren Mandeln habe ich aber dargethan, dass Proteïnstoffe von nahezu gleichem Gehalt an C, H und N doch ungleich grosse Mengen S enthalten, so dass die Annahme von S-reichen und S-armen Modificationen derselben Substanz nicht ganz ungerechtfertigt erscheint.

C. Die salzlöslichen Proteïnsubstanzen der Mutterlaugen von A und B.

Als das am meisten geeignete Fällungsmittel für die in diesen Mutterlaugen zurückbleibenden Proteïnsubstanzen erwies sich nach vielen Versuchen Lösung von schwefelsaurem oder auch essigsaurem Kupfer, welche zugesetzt, sofort einen beträchtlichen hell-grünlichblauen Niederschlag erzeugt. Derselbe setzt sich bei Salzwasser-Mutterlaugen in kurzer Zeit ab, verdichtet sich zu einer krümlichen, wenig voluminösen Masse von blaugrüner Farbe, die nach dem Abfiltriren mit Wasser, zuletzt aber mit Spiritus und Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, ein dichtes oder lockeres hellblaues Pulver bildet. Die Proteïnsubstanz wird beinahe vollständig gefällt; gleichzeitiger Zusatz einer dem Kupferoxydgehalt der Cu-Lösung genau entsprechenden Menge Kalilauge bewirkt allerdings vollständige Fällung, doch ist der Niederschlag, da auch sonstige in der Lösung vorhandene Körper als Cu-Verbindungen gefällt werden, weniger rein und überdies sehr voluminös, daher ich meist mit Kupferlösung allein fällte.

Die Mutterlaugen von Rohconglutin oder von aus Samen bereiteten Lösungen gefälltem Conglutin, gaben, gleichviel ob Salzwasser oder Kaliwasser angewandt wurde, stets unreine Niederschläge mit Cu-Salzlösungen, und enthalten diese ausser reichlichen Mengen Phosphorsäure unter Anderem auch Oxalsäure, Citronensäure u. dgl. m.

In sehr verdünnter Kalilauge lösen sich alle diese Cu-Niederschläge, sobald sie nicht grössere Mengen Kupferoxyd (in Folge der Anwendung zu grosser Mengen Kupferlösung bei Zusatz von Kalilauge), Phosphorsäure und andere Substanzen enthalten (wie z. B. die zuletzt erwähnten Fällungen),

frisch oder getrocknet leicht und ohne Rückstand auf mit schön violettblauer Farbe, Säuren bis zur Neutralität zugesetzt fällen sie unverändert wieder aus. Ebenso leicht aber werden sie von Kalkwasser oder von Wasser unter Zusatz von fein zertheiltem Kalkhydrat zu einer violettblauen Flüssigkeit gelöst, unverändert, ohne eine Spur Ammoniak zu entwickeln, und unverändert daraus durch Essigsäure wieder gefällt; da hierbei manche der gefällten verunreinigenden Substanzen, z. B. Oxalsäure, Phosphorsäure u. a. m. (darunter auch N-haltige Substanzen) in schwerlösliche Verbindungen übergehen und danach durch Filtration leicht entfernt werden können, so wandte ich dies Verhalten zur Darstellung reiner oder möglichst reiner Verbindungen mit Kupferoxyd an. Die zu lösenden frischen oder getrockneten fein gepulverten Niederschläge wurden im Mörser mit Wasser zu feinem, dünnen Brei zerrieben, darauf feinpulveriger Kalk aus carrarischem Marmor in kleinen Portionen nach und nach unter stetem Reiben zugesetzt, bis die grünblauen Flocken verschwunden waren, die Lösungen dann rasch filtrirt[1]) und das Filtrat nach starker Verdünnung mit Wasser mit Essigsäure oder Salzsäure neutralisirt. Den Niederschlag wusch ich zuerst mit Wasser, dann mit Spiritus und Alkohol. Bei dieser Auflösung geht eine bedeutend grössere Menge Kalk in die Flüssigkeit über, als dem Löslichkeitsverhältniss für Wasser entspricht, und wird demnach zum Neutralisiren weit mehr Säure erfordert, als ein gleiches Volum Kalkwasser bedürfen würde. Es beruht dies ohne Zweifel auf der Fähigkeit der Pflanzen-Proteïnkörper, verschiedene Oxydhydrate in reichlicher Menge zu lösen, ohne Zersetzung zu erleiden, wie ich das früher schon für Kupferoxydhydrat dargethan habe, das unter Mitwirkung von Kali oder Natron in Mengen von 15—20 Thln. auf 100 Thle. Proteïnsubstanz gelöst wird.[2])

---

[1]) Selbst grössere Mengen des Cu-Niederschlages werden in der Zeit von 10—15 Minuten gelöst und entstehen sehr concentrirte Lösungen, die erst nach Zusatz von viel Wasser gefällt werden können.

[2]) Dies. Journ. [2] 5, 215, u. 7, 361.

Beim Lösen der Kupferniederschläge aus Mutterlaugen gereinigter Conglutinpräparate mittelst CaO_2H_2 bleibt ein geringer, aus solchen von Rohconglutin oder von aus Samen bereiteten Lösungen dagegen ein beträchtlicher, Oxalsäure, Phosphorsäure etc. enthaltender Rückstand.

Ueber die Menge des Cu-Niederschlages oder der fällbaren Proteïnsubstanz geben die auf S. 424 angeführten Resultate von Bestimmungen genügenden Aufschluss.

Die folgenden Analysen beweisen, dass der durch Kupferlösung gefällte Proteïnkörper mit dem durch Wasser gefällten identisch und die Annahme von Phosphorsäure-haltigen Stickstoffverbindungen in den Lösungen wenig wahrscheinlich ist.

1) Cu-Niederschlag aus einer von gelben Lupinen mit Kaliwasser bereiteten Lösung, nach Ausfällung mit Essigsäure, durch Cu-Lösung und Kali[1]);
2) dasselbe, mittelst CaO_2H_2 gelöst und Essigsäure gefällt[2]);
3) Cu-Niederschlag aus der Salzwasserlösung von Rohconglutin (S. 424);
4) und 5) Cu-Niederschlag aus der Salzwasserlösung von gereinigten Conglutinpräparaten;

---

[1]) Präparat von meinen früheren Untersuchungen.

[2]) Der bei dieser Lösung verbleibende, noch Proteïn-Cu-Verbindungen enthaltende Rückstand wurde mit Wasser, dann zur Lösung von CaO_2H_2 und phosphorsaurem Kalk mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Er hatte danach die Zusammensetzung:

C	38,55	aschefrei	48,86
H	5,29		6,71
N	14,29		18,11
Glührückstand	21,11	S + O	26,32
Mit CuO	12,98		
P_2O_5	6,24		

und waren in 100 Thln. Glührückstand enthalten: CuO 60,16 %, P_2O_5 29,56 %, d. i. 3,63 CuO auf 1 P_2O_5. Sonach bestand diese ungelöst gebliebene Masse aus einem Gemenge von Conglutin-CuO mit phosphorsaurem und oxalsaurem Kupfer, welche letzteren durch CaO_2H_2 nicht zersetzt worden sind. Auf eine nähere Beziehung der Phosphorsäure zur Proteïnsubstanz kann aus dem hohen Gehalt an Phosphorsäure, die als phosphorsaures Kupfer gefällt war, nicht geschlossen werden.

6) und 7) Cu-Niederschlag aus der Salzwasserlösung, 4) und 5) mittelst $Ca(OH)_2$ gelöst, mit Essigsäure oder Salzsäure gefällt.

	1.	2.[1]	3.[1]	4.	5.	6.	7.
C	—	41,54	44,60	—	—	46,57	47,37
H	—	5,75	6,12	—	—	6,46	6,31
N	14,79	15,68	16,57	17,49	17,67	17,75	17,84
S	—	—	1,12	—	—	—	1,06
Glührückstand	19,62	15,01	8,97	4,63	4,08	7,29	6,39
CuO u. Asche mit P_2O_5			(3,85)				

Für CuO und aschefreie Substanz berechnet sich hieraus:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	—	48,88	48,99	—	—	50,23	50,60
H	—	6,77	6,70	—	—	6,96	6,74
N	18,40	18,45	18,20	18,43	18,42	19,14	19,05
S	—	} 25,90	1,23	—	—	} 23,67	1,13
O	—		24,88	—	—		22,48

Ein Blick auf diese analytischen Resultate genügt, um zu überzeugen, dass der in den Fällungsmutterlaugen in Lösung verbleibende Proteïnkörper identisch ist mit dem durch Wasser (oder Säure) gefällten und folgt daraus, dass derselbe auch in sehr verdünnten Salzlösungen in beträchtlichem Masse löslich ist, die Fällung durch Wasser in Salzwasserlösungen oder durch Säure in Kaliwasserlösungen stets unvollständig bleiben muss. Die Annahme, dass diese Fällungsmutterlaugen noch andere, von den gefällten verschiedene Proteïnstoffe enthalten, wird hierdurch widerlegt.

Von den vorstehend mitgetheilten einzelnen Versuchsresultaten mögen die folgenden noch besonders hervorgehoben werden.

1. Die Lupinen enthalten in grosser Menge einen verhältnissmässig C-armen und N-reichen Proteïnkörper, welcher nach Analyse der reinsten (aus dem früheren, gereinigten

[1]) Beide Präparate enthielten noch Oxalsäure (und vielleicht Citronensäure), welche aus drei nach dem Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter, Auflösen der Schmelze in verdünnter Salzsäure als unlösliches oxalsaures Kupfer und daraus durch Schwefelwasserstoff als freie Säure gewonnen wurde.

Conglutin) dargestellten Präparate eine, dem als Conglutin bezeichneten Körper sehr ähnliche Zusammensetzung hat (S. 427):

			(Conglutin, früher dargestellt.)
C	=	50,16	50,84
H	=	7,03	6,92
N	=	18,67	18,33
S	=	1,07	0,91
O	=	23,07 [1])	23,24

2. Derselbe löst sich in 5procentigem Kochsalzwasser bei Zimmertemperatur leicht und vollständig und wird aus dieser Lösung durch Wasser (4 bis 5faches Volumen) grösstentheils, doch nicht vollständig gefällt, 10—20 pCt. bleiben gelöst.

3. Ebenso leicht löst er sich in Wasser, dem sehr geringe Mengen Kalilauge zugesetzt sind, ohne Zersetzung oder Aenderung in seinen Eigenschaften, insbesondere in seinen Löslichkeitsverhältnissen zu erleiden; aus dieser Lösung mit Essigsäure oder Salzsäure gefällt, verhält er sich gegen Kochsalzwasser wie vorher. Aus der Lösung in kalihaltigem Wasser wird durch Neutralisiren mit Säuren eine grössere Menge davon gefällt, als in der Salzlösung durch Wasser.

4. Die in der Salzwasser-Mutterlauge zurückbleibende Substanz wird durch Kupfersalzlösungen als CuO-haltige Verbindung, welche in verdünntem Kali oder mit CaO_2H_2 versetztem Wasser unverändert löslich und durch Säuren daraus fällbar ist, grösstentheils abgeschieden.

5. Die bisher als Conglutin der Lupinen bezeichnete Substanz wird durch Behandlung mit Salzlösung in 2 von einander verschiedene Proteïnkörper zerlegt, enthält aber den darin löslichen meist in weit grösserer Menge als den nicht löslichen.

6. Auch die mittelst Salzlösung aus Samen oder aus Rohconglutin dargestellten Substanzen sind nicht rein, sondern Gemenge dieser 2 verschiedenen Proteïnkörper, welche durch

[1]) Dieser Zusammensetzung würde die Formel $(C_{44}H_{74}N_{14}O_{15})_3S$ entsprechen; procentisch berechnet sich daraus C = 50,34; H = 7,05; N = 18,69; O = 22,88; S = 1,02.

Lösen in Kaliwasser, Fällen mit Säure und Wiederauflösen in Salzwasser von einander getrennt werden können.

Bezüglich der Eigenschaften des stickstoffreichen Proteïnkörpers ist noch folgendes ergänzend hinzuzufügen. Ausser in 5 procentigem Salzwasser löst er sich sehr leicht in concentrirterer, selbst in gesättigter Kochsalzlösung von Zimmertemperatur, und verbleibt alsdann bei noch nicht reinen Präparaten die andre Proteïnsubstanz grösstentheils als unlöslicher Rückstand, der durch Lösen in Kaliwasser etc. leicht zu reinigen ist.

Erhitzt, schmilzt derselbe bei wesentlich niederer Temperatur als andere Eiweisskörper und bildet darnach eine flüssige, stark schäumende, sich zersetzende Masse; Versuche zur Bestimmung des Schmelzpunktes sind bis jetzt nicht ausgeführt worden.

Die gefundene Zusammensetzung erinnert sehr an die des Glutins, des thierischen Leims, wie eine Zusammenstellung zeigt:

	Glutin.	Subst. aus Lupinen.
C	50,03	50,16
H	6,64	7,03
N	18,31	18,67
S }	25,02	1,07
O }		23,07

Da die eigenthümliche, von der mancher andern Proteïnkörper doch sehr abweichende Zusammensetzung eine Benennung sehr wünschenswerth erscheinen lässt, so halte ich den Namen Conglutin jetzt noch für den am meisten passenden; anderes, als Aehnlichkeit mit Glutin in der Zusammensetzung, soll damit nicht ausgedrückt sein.

D. Die salzunlösliche Proteïnsubstanz — Legumin.

Diese Substanz aus den älteren Conglutinpräparaten löst sich leicht in Kaliwasser und fällt beim Zusatz von Säuren daraus in käsigen Flocken; der salzunlösliche Rückstand der reineren Präparate giebt eine völlig klare oder nur wenig getrübte, der von Rohconglutin dagegen eine sehr trübe Lösung, welche filtrirt werden muss, um reine Substanz zu fällen. Mit Alkohol entwässert und über Schwefel-

säure getrocknet, wird sie als weisse, lockere, amorphe, voluminöse, leicht zu pulvernde Substanz, ähnlich dem Legumin, erhalten.

Ihre Zusammensetzung ist von der des Conglutins völlig verschieden, wie die folgenden Analysen zeigen.

1) Substanz aus Rohconglutin durch Auflösen in Kaliwasser und Filtriren der Lösung gereinigt.
2) Substanz aus reinerem (älteren) Conglutin (18,06, aschefreie 18,33 pCt. N).
3) Substanz aus reinem gleichen Präparat (17,8% N aschehaltig).
4) Substanz aus in Kochsalzlösung gelöstem, durch Wasser gefällten Conglutin (von Rohconglutin).
5) Substanz aus dem älteren Präparat aus blauen Lupinen.

	1.	2.	3.	4.	5.
C	51,346	50,51	50,80	50,91	51,06
H	6,88	6,82	6,89	6,88	7,01
N	17,31	17,26	17,50	17,37	17,41
S	0,587	—	—	—	—
Asche	0,634	1,00	1,09	0,554	0,634

Die Berechnung auf aschefreie ergiebt:[1])

---

[1]) 1) 0,3127 Grm. gaben 0,5887 Grm. CO_2 und 0,1930 Grm. H_2O.
0,2634 „ „ 40,14 Ccm. N bei 20,5° und 757 Mm. = 0,045605 Grm. N.
1,0180 Grm. gaben 0,432 Grm. $BaSO_4$ = 0,00593 Grm. S.
0,7090 „ „ 0,0045 „ Asche.

2) 0,2486 „ „ 0,4604 „ CO_2 und 0,1527 Grm. H_2O.
0,2651 „ „ 39,35 Ccm. N bei 16,2° und 759 Mm. = 0,04575 Grm. N.
0,5917 Grm. gaben 0,0059 Grm. Asche.

3) 0,2602 „ „ 0,4847 „ CO_2 und 0,1614 Grm. H_2O.
0,2808 „ „ 42,38 Ccm. N bei 16,1° und 757 Mm. = 0,04916 Grm. N.
0,6801 Grm. gaben 0,0074 Grm. Asche.

4) 0,2600 „ „ 0,4853 „ CO_2 und 0,1609 Grm. H_2O.
0,2587 „ „ 38,83 Ccm. N bei 16,1° und 757 Mm. = 0,04505 Grm. N.
0,5773 Grm. gaben 0,0032 Grm. Asche.

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel.
C	51,67	51,02	51,36	51,19	51,39	51,36
H	7,05	6,90	6,96	6,91	7,05	6,97
N	17,42	17,43	17,70	17,46	17,52	17,50
S	0,59	24,65	23,98	24,44	24,04	0,59
O	23,27					23,58

Diese Zusammensetzung stimmt mit der des Legumins so nahe überein, dass ich, da auch alle Eigenschaften des Körpers darauf hinweisen, kein Bedenken trage, ihn als Legumin zu bezeichnen.

Unlöslichkeit in Salzlösungen ist keine dem Legumin ursprünglich zukommende Eigenschaft, es erhält dieselbe vielmehr erst beim Auflösen in alkalischem Wasser, Fällung aus diesen Lösungen mit Säuren, da es nach selbst nur kurze Zeit währender Einwirkung von Kalihydrat in die salzunlösliche Modification übergeführt wird. Demnach müssen die aus Samen dargestellten Salzwasserlösungen und die darin durch Zusatz von Wasser entstehenden Niederschläge neben Conglutin auch Legumin enthalten, was schon durch die auf S. 427, 428 und 430 mitgetheilten Analysen solcher Niederschläge angezeigt ist, aber auch durch einige entsprechende Versuche mit diesen dargethan wird.

a. Aus klarer Salzwasserlösung von gelben Lupinen gefälltes Conglutin wurde im frischen Zustande nach dem Abgiessen der Salzmutterlauge in Kaliwasser gelöst, die völlig klare Lösung mit Essigsäure gefällt; 10 Grm. des getrockneten Niederschlags gaben bei Behandlung mit 5 procentigem Salzwasser 0,77 Grm. Rückstand[1]) = 7,7 pCt.

b. Salzwasserlösung von gelben Lupinen wurde mit Kalkhydrat versetzt, die nach einiger Zeit filtrirte Flüssigkeit mit Essigsäure gefällt. Der getrocknete Niederschlag gab

5) 0,2827 Grm. gaben 0,5293 Grm. CO_2 und 0,1785 Grm. H_2O.
0,2597 „ „ 38,74 Ccm. N bei 16,8° und 764,5 Mm. = 0,04523 Grm. N.
0,5201 Grm. gaben 0,0033 Grm. Asche.

[1]) Die Menge ist etwas grösser; der Rückstand wurde in Kaliwasser gelöst, Lösung mit Essigsäure gefällt und die Fällung gewogen; hierbei bleibt eine geringe Menge in der Fällungsmutterlauge zurück, die durch Cu-Salz gefällt, aber nicht gewogen wurde.

bei Behandlung mit Salzwasser 21,7 % unlöslichen Rückstand (in Kaliwasser gelöst etc.; 11,71 Grm. gaben 2,54 Grm.).

c. Die Salzwasserlösung von a (von 10 Grm.) gefällt, Niederschlag in Kaliwasser gelöst, Fällung durch Essigsäure getrocknet, zerrieben und wieder mit Salzlösung behandelt; die Lösung war milchig getrübt, filtrirte anfänglich trübe, später klar, aber so langsam, dass nach 48 Stunden noch ein sehr kleiner Antheil davon verblieb. Als das Filter mit dem gesammten Inhalt in Kaliwasser gebracht wurde, löste sich der Filterrückstand vollständig und klar und gab die filtrirte Lösung 1,163 Grm. Niederschlag (getrocknet), auf die ursprüngliche Substanz bezogen also 11,63 %. Die Lösung im Salzwasser gab 5,49 Grm. gefälltes Conglutin, so dass von der ursprünglichen Substanz = 10 Grm. (10—5,49 und 0,77 + 1,16) 2,58 Grm. d. i. 25,8 % als in den Fällungsflüssigkeiten gelöstes Conglutin verloren gingen.

Aus diesem Versuch folgt auch, dass die Umwandlung des salzlöslichen Legumins in salzunlösliches durch Kaliwasser nur langsam vor sich geht und bei nur kurze Zeit andauernder Einwirkung unvollständig bleibt, so dass die Lösung in Kaliwasser wiederholt werden muss. Viel rascher vollzieht sich diese Umwandlung, wenn die Salzwasserlösung mit Kalkhydrat, Kalilauge oder Barythydrat[1]) versetzt und einige Stunden stehen gelassen wird (Versuch b).

Die Annahme, dass dies Legumin ein Umwandlungsprodukt des Conglutins und kein von diesem verschiedener Proteïnkörper sei, findet in den Resultaten der Untersuchung keine Stütze; da die Umwandlung mit Abspaltung einer beträchtlichen Menge Stickstoff als Ammoniak und Schwefel als Schwefelkalium verbunden sein müsste, aber keins von diesen Spaltungsprodukten auch in sehr geringer Menge nur nachzuweisen war, darf die Annahme als ganz unzulässig bezeichnet werden. Gleichwohl konnte dargethan werden, dass Conglutin, längere Zeit der Einwirkung von kalireichem Wasser bei

[1]) Barythydrat habe ich indessen nicht mehr angewandt, nachdem ich beobachtet, dass es in etwas grösserer Menge zugesetzt, die Proteïnkörper unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

niederer Temperatur ausgesetzt, in geringer Menge in eine salzunlösliche, übrigens gleich zusammengesetzte Modifikation übergeführt wird.

Es könnte aber auch angenommen werden, dies Legumin sei ein Gemisch von Conglutin mit andern Köpern, also unreines Conglutin; dagegen spricht indessen einmal das gesammte Verhalten desselben, die Thatsache, dass es, wiederholt in Kaliwasser gelöst und aus der Lösung gefällt, in der Zusammensetzung unverändert bleibt, und dass irgendwelche verunreinigende Substanzen darin nicht nachzuweisen sind.

Die Lupinen enthalten also wie die Untersuchungen ergeben, die beiden Proteïnkörper Conglutin und Legumin, ersteres in sehr viel grösserer Menge als letzteres, welche am besten dadurch von einander getrennt werden, dass man sie zusammen in Kali-haltigem Waser löst, die Lösung einige Zeit in der Kälte stehen lässt, hiernach mit Salzsäure oder Essigsäure fällt und den gereinigten, mit Alkohol entwässerten, dann über Schwefelsäure getrockneten Niederschlag mit der von Weyl zuerst für Proteinkörper angewandten Kochsalzlösung (in diesem Falle nur 5 pCt. Kochsalz enthaltend), oder auch Lösungen von KCl, NH_4Cl, $CaCl_2$ u. a. behandelt, wodurch Conglutin gelöst wird, Legumin als Rückstand verbleibt.

---

9. Ueber die Eiweisskörper der Pfirsichkerne und der Pressrückstände von Sesamsamen;

von **Demselben.**

A. Von Pfirsichkernen.[1])

Ich benutzte zu meinen Versuchen Pulver entölter Kerne, das ich der Güte des Hrn. Trommsdorff verdanke. Wird dasselbe mit Wasser zu einem sehr dünnen Brei angerührt und alsbald filtrirt, so entsteht ein klares Filtrat, aus dem durch einige Tropfen verdünnter Säure eine bedeu-

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 221.

tende Menge Substanz in dichten körnigen Flocken fällt. Salzwasser (mit 5% oder mehr Kochsalz) verhält sich wie reines Wasser, die Proteïnkörper lösen sich darin grösstentheils auf, es wird aber durch Verdünnung der Lösung mit Wasser kein Niederschlag erzeugt, sondern erst durch Zusatz einiger Tropfen Säure.

Die Substanz der Pfirsichkerne gleicht in diesem Verhalten vollständig der von Haselnüssen,[1]) süssen und bittern Mandeln[2])

Extraction mit grösseren Mengen Wasser wirkt nachtheilig insofern, als dann ein Theil Proteïnsubstanz wieder gefällt wird und beim Rückstande verbleibt, in der sehr verdünnten Lösung durch Säure auch weniger abgeschieden wird; ebenso vermindert Zusatz von mehr Säure die Fällung.

Von 100 Grm. lufttrocknem Pulver erhielt ich 23,93 Grm. mit Alkohol entwässerte und über Schwefelsäure getrocknete Proteïnsubstanz von folgender Zusammensetzung:

			Mittel.	Aschefrei.
C	50,15[3])	50,40[3])	50,27	50,82
H	6,73	7,00	6,86	6,94
N	18,39	—	18,39	18,60
S	0,324	—	0,32	0,32
Asche	1,087	—	—	O 23,32

Schalenfreie, gepulverte, entölte süsse Mandeln gaben bei demselben Verfahren 33,3 pCt., und Haselnüsse 22,5 pCt. Substanz, deren Zusammensetzung gefunden wurde (a. a. O.).

	Süsse Mandeln.	Bittere Mandeln.	Haselnüsse.
C	50,24	50,63	50,57
H	6,81	6,88	6,91
N	18,70	18,52	18,72
S	0,45	0,40	0,87
O	23,80	23,57	22,93

---

1) Dies. Journ. [2] **24**, 257—262.

2) Das. [1] **108**, 78—79.

3) 0,3102 Grm. gaben 0,5704 Grm. CO_2 und 0,1878 Grm. H_2O.
0,2917 „ „ 0,5391 „ „ „ 0,1839 „ „
0,2479 „ „ 39,94 Ccm. N bei 19,5° und 757 Mm. = 0,04559 Grm. N.
0,9321 Grm. gaben 0,022 Grm. $BaSO_4$ = 0,00303 Grm. S.
0,7080 „ „ 0,0077 „ Asche.

Es kann demnach kein Zweifel sein, dass alle diese Substanzen identisch sind. Das Präparat aus Pfirsichkernen bildet, wie die andern genannten, getrocknet ein weisses, körniges, dichtes, glanzloses Pulver, das sich in Wasser nicht mehr löst, leicht aber in 5proc. Salzwasser, wobei eine nicht grosse Menge unlöslicher Substanz verbleibt und wird diese Lösung gleich einer Conglutinlösung durch Wasser gefällt. Diese Aenderung in dem Verhalten zu den Lösungsmitteln, welche übrigens durch besondere Versuche auch für die Präparate aus Mandeln und Haselnüssen nachgewiesen wurde, führt zu der Annahme, dass der Eiweisskörper in den Samen mit Kali verbunden, in dieser Verbindung leicht löslich in Wasser und Salzwasser, durch Chlornatrium nicht, wohl aber durch Säuren zersetzbar sei, ähnlich dem Kalialbuminat, daher in der Salzwasserlösung durch Wasser nicht, hingegen durch geringe Mengen Säure gefällt werde. Eine schon früher von mir ausgeführte Bestimmung der in der Fällungsflüssigkeit eines mit Essigsäure gefällten Wasserextracts von süssen Mandeln enthaltenen anorganischen Substanzen ergab[1])

in der Fällungsflüssigkeit von 100 Grm. Samen enthalten:

CaO	0,123	berechn. auf Salze	K_2SO_4	0,183
MgO	0,114		K_3PO_4	0,470
K_2O	0,765		$Ca_3(PO_4)_2$	0,227
P_2O_5	0,424		$Mg_3(PO_4)_2$	0,249
Fe-Phosphat	Spur		KCl	Spur
SO_3	0,084		K_2O	0,390
Cl	Spur			
	1,520			1,520

an Kali also, selbst wenn die gesammte Phosphorsäure auf Triphosphate und alle Schwefelsäure als schwefelsaures Kalium berechnet wird, da kein Chlorkalium vorhanden ist, einen beträchtlichen Ueberschuss an K_2O, welcher als Bestandtheil organischer Verbindungen anzusehen ist. Versuche zur Nachweisung organischer Säuren blieben erfolglos. Die Annahme von der Existenz einer Verbindung der Proteïn-

[1]) Dies. Journ. **103**, 274.

substanz mit Kali ist damit zwar nicht bestimmt und zweifellos erwiesen, aber doch in hohem Grade wahrscheinlich gemacht; die Proteïnsubstanz verhält sich wie eine schwache Säure.

In der Zusammensetzung, wie in den Eigenschaften stimmt der aus Pfirsichkernen dargestellte Eiweisskörper mit dem Conglutin der Lupinen, insbesondere der an Schwefel armen Modification von blauen Lupinen, ebenso mit dem der Mandeln und Haselnüsse sehr nahe überein.[1])

Es verdient nun noch erwähnt zu werden, dass bei Behandlung der gepulverten Pfirsichkerne, die, wie bekannt, reichliche Mengen Amygdalin enthalten, mit Salzlösung bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit schon Entwicklung von Blausäure in viel stärkerem Grade auftritt, als bei Behandlung mit Wasser; das als zersetzendes Agens für Amygdalin geltende Emulsin müsste hiernach in Salzlösung löslicher sein, als in Wasser.

B. Aus Sesampressrückständen.

Eine Untersuchung dieser Rückstände veröffentlichte ich bereits vor einigen Jahren[2]) und theilte daselbst die Analyse der Proteïnsubstanz mit, welche sich in bis 40° erwärmter Salzlösung in reichlicher Menge löst und durch Erkalten als körniges, dichtes Gebilde abgeschieden wird. Da ich darin einen ungewöhnlich hohen Gehalt an $S = 2{,}36\,^0/_0$ gefunden hatte, veranlasste mich dies, zu untersuchen, ob dieser von Verunreinigung durch schwefelsaure Salze (z. B. Gyps), oder eine andere S-reiche Substanz herrühre, oder dem Proteïnkörper eigenthümlich sei. Eine neue Darstellung aus denselben Sesamkuchen mittelst völlig reiner Salzlösung

---

[1]) Man könnte dafür die Formel $(C_{44}H_{74}N_{14}O_{15})_6S$, welche die procentische Zusammensetzung ergiebt C = 50,60, H = 7,09, N = 18,78, O = 23,00, S = 0,51, berechnen (s. S. 435).

So wünschenswerth es mir erscheint, dieses S-arme Conglutin, das dem der gelben Lupinen doch nicht völlig gleicht, besonders zu benennen, glaube ich doch, um möglicherweise ganz überflüssige Benennungen zu vermeiden, weitere Untersuchungen hierüber abwarten zu müssen.

[2]) Pflüger, Archiv f. d. ges. Phys. 21, 92—96.

ergab wie früher 12 pCt. durch Erkaltung ausgeschiedene Proteïnsubstanz von folgender Zusammensetzung:

		Aschefrei.			(Früher gef. Zus.) Aschefrei.
C	50,74 [1])	50,97		50,50	51,05
H	7,107	7,14		6,55	6,62
N	18,17	18,25		17,81	18,00
S	1,25	1,25		2,34	2,36 (?)
Asche	0,462	O 22,39	Asche	1,058	21,97 (?) (O)

Während der Gehalt an C und N den früheren Resultaten entsprechend gefunden wurden, ist der an S nun mehr als 1 pCt., an Asche um 0,569 pCt. geringer und muss ich hieraus wohl schliessen, dass das ältere Präparat durch in der Wärme gelösten und während des Erkaltens abgeschiedenen Gyps verunreinigt war. Die zuletzt gefundene Zusammensetzung, resp. Schwefelgehalt, ist daher die richtige.

Ueber Nitrophenyläther der dreibasischen Ameisensäure;

von

A. Weddige.

Im Anschluss an eine Arbeit über Bromäthylennitrophenyläther $C_2H_4\begin{cases}Br\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$ (Dies. Journ. Bd. 24, S. 241) habe ich zur Darstellung analoger Verbindungen die Einwirkung der Alkalisalze von Ortho- und Para-Nitrophenol auf

---

[1]) Ich verbrannte zur C- und H-Bestimmung wegen Schwerverbrennlichkeit der Substanz mit chromsaurem Blei:

0,3184 Grm. gaben 0,5923 Grm. CO_2 und 0,2037 Grm. H_2O.
0,2368 „ „ 37,85 Ccm. N bei 21,2° und 760,0 Mm. = 0,04308 Grm. N.
0,9672 „ gaben 0,0895 Grm. $BaSO_4$ = 0,01208 Grm. S.
0,7129 „ „ 0,0038 „ Asche.

Chloroform und einige andere Chloride untersucht. Nach den bis jetzt beim Chloroform gemachten Beobachtungen entsteht aus demselben kein chlorhaltiges Produkt, sondern es wird unter Substitution sämmtlicher Chloratome ein Nitroderivat des dreibasischen Ameisensäurephenyläthers gebildet. Eine von Tiemann im letzten Hefte der Ber. d. deutsch. chem. Ges. (S. 2685) veröffentlichte Notiz veranlasst mich, schon jetzt die über diese Nitrophenyläther gemachten Beobachtungen mitzutheilen.

Orthonitrophenyläther: $CH\begin{cases} OC_6H_4NO_2 \\ OC_6H_4NO_2 \\ OC_6H_4NO_2 \end{cases}$. Zur Darstellung desselben werden 2 Mol. Chloroform und 3 Mol. Nitrophenolkalium mit der 4—6 fachen Menge Alkohols 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 140—150° erhitzt. Das tief dunkelbraune Produkt, welches eine grosse Menge freies Nitrophenol enthält, wird durch Erhitzen vom Alkohol und unzersetztem Chloroform befreit, darauf mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, und das ungelöst Bleibende abfiltrirt. Dasselbe ist ein dunkelbraunes Pulver, welches nach dem Trocknen, durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in farblosen Krystallen erhalten wird. Die Ausbeute ist gering. Die Analyse des so gereinigten Körpers gab Zahlen, welche der obigen Formel entsprechen.

0,2960 Grm. Substanz lieferten 0,5797 Grm. CO_2 und 0,0865 Grm. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
C	53,34	53,44
H	3,05	3,23

Der Aether krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem er schwer löslich ist, in feinen, farblosen ziemlich langen Nadeln, welche sich beim Trocknen zu einer filzartigen Masse vereinigen. Aus heissem Benzol wird er in kleinen Krystallwarzen abgeschieden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 182°. Wässerige Kali- oder Natronlauge verändern ihn auch beim Kochen nicht. Durch Destillation wird er zersetzt.

Paranitrophenyläther. Derselbe wurde aus Chloroform und Paranitrophenolnatrium auf demselben Wege, wie die Orthoverbindung dargestellt. Das Rohprodukt ist ebenfalls dunkelbraun gefärbt. Der Aether wird wegen seiner Schwerlöslichkeit auch in siedendem Alkohol, am besten aus heissem Benzol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Analyse des aus Benzol abgeschiedenen Körpers:

0,2737 Grm. Substanz lieferten 0,5373 Grm. CO_2 und 0,0781 Grm. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
C	53,94	53,55
H	3,05	3,16

Der Paranitrophenyläther krystallisirt ebenfalls in farblosen, etwas dickeren Nadeln, welche genau bei 232° schmelzen. Gegen Alkalien verhält er sich wie die Orthoverbindung, ebenso beim Erhitzen.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure gehen beide Verbindungen in krystallinische Basen über, welche voraussichtlich die Zusammensetzung: $C\begin{cases}H \\ (OC_6H_4NH_2)_3\end{cases}$ haben. Es ist jedenfalls nicht ohne Interesse zu untersuchen, ob dieselben ähnlich dem Triamidotriphenylmethan $C\begin{cases}H \\ (C_6H_4NH_2)_3\end{cases}$ unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln in Farbstoffe übergeführt werden, und gedenke ich demnächst meine Versuche darüber mitzutheilen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium,
den 2. December 1882.

Darstellung von Chlorkohlensäuremethyläther;

Notiz

von

A. Klepl.

Leitet man Chlorkohlenoxyd in Methylalkohol, so wird ausser chlorkohlensaurem Methyl auch Kohlensäuremethyläther in beträchtlicher Menge erzeugt, welcher nur schwierig und unter grossen Verlusten durch fractionirte Destillation zu entfernen ist. Man kann die Bildung jenes lästigen Nebenproduktes fast ganz vermeiden, wenn man die Einwirkung des Gases durch Verdünnung des Alkohols mässigt. Folgendes Verfahren, nach welchem ein Kilo chemisch reinen Chlorkohlensäuremethyläthers dargestellt wurde, hat sich bewährt.

Chlorkohlenoxyd wurde nach der Methode von Wilm und Wischin[1]) erzeugt, und das überschüssige Chlor durch erwärmtes Antimon absorbirt. Zu diesem Zwecke wurde das Gas auf den Boden einer im Wasserbade erwärmten, mit einem Gemenge von gleichen Theilen Glassplittern und sehr grob gestossenem Antimon gefüllten Kochflasche von ca. $^3/_4$ Liter Inhalt geleitet. Das entstandene Antimonchlorür sammelte sich zum Theil auf dem Boden, zum Theil sublimirte es und wurde durch einen in den Hals des Kölbchens geschobenen Pfropfen von Glaswolle zurückgehalten. Ein weites, mit Kork aufgesetztes Ableitungsrohr führte das Chlorkohlenoxyd in eine mit fein gepulvertem Antimon gefüllte Röhre, in welcher sich die letzten Spuren des Antimonchlorürs absetzten. Das so gereinigte Chlorkohlenoxyd enthielt keine Spur freien Chlors, bläute Jodkaliumstärkepapier nicht mehr. Der Absorptionsapparat konnte mehrere Tage benützt werden, ohne an Wirksamkeit zu verlieren. Nahm diese ab, so wurde das Antimon durch Auswaschen mit

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 147, 150.

concentrirter Salzsäure vom Antimonchlorür befreit und scharf getrocknet, um von Neuem benutzt zu werden.

Das auf diese Weise gereinigte Chlorkohlenoxyd wurde nun in wenige Kubikcentimeter ziemlich reinen, durch Eiswasser gekühlten Chlorkohlensäuremethyläthers geleitet, und diesem nach und nach kleine Mengen, immer nur ein Drittel der schon vorhandenen Flüssigkeit, Methylalkohol zugefügt. Der Zusatz einer neuen Portion darf erst dann erfolgen, wenn Chlorkohlenoxyd nicht merklich mehr absorbirt wird. Es ist zweckmässig, nur kleine Mengen Methylalkohol, höchstens im Ganzen 150 Ccm. zu verarbeiten, dann aber die Operation mit einer kleinen Quantität fertigen Chlorkohlensäuremethyläthers von vorn zu beginnen.

So wurden beispielsweise 8 Ccm. Chlorkohlensäuremethyläther im Chlorkohlenoxydstrom mehrere Male, erst mit je 2, dann 3, 5, 10, 20 Ccm. Methylalkohol versetzt, in Summa mit 112 Ccm. Sofort nach Beendigung der Operation wurde das Produkt mit Eiswasser mehrere Male ausgeschüttelt, der Aether über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die ganze Quantität von 80 Grm. ging von 70—72° über, während ein früher durch directes Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Methylalkohol dargestelltes, sowie ein aus der Fabrik bezogenes Präparat von 70°—90° destillirten. Nach wenigen Destillationen im Linnemann'schen Apparat war das zuletzt dargestellte Produkt chemisch rein und siedete unter 750 Mm. Atmosphärendruck bei 71—71,5°.

Der Chlorkohlensäureäthyläther ist leichter rein darzustellen; auch hier lieferte das beschriebene Verfahren ein besonders reines Produkt.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Die Mekonsäure und einige Derivate derselben;

von

Ernst Mennel.

Im Anschluss an die jüngsten Untersuchungen der Pyromekon- und Komensäure habe ich auf Veranlassung des Herrn Dr. Ost die Mekonsäure von Neuem studirt, welche durch die Arbeiten Liebig's[1]) und Anderer wiederholt das Interesse der Chemiker in Anspruch genommen hat.

Zunächst war die Frage nach der Basicität der Säure von Wichtigkeit. Liebig hat drei Reihen von Salzen der Mekonsäure mit einem, zwei und drei Atomen Metall dargestellt. Diese letzteren Salze fasste er als neutrale Verbindungen auf und schrieb in Folge dessen der Säure Tribasicität zu. Entsprechend den beiden Arten von sauren Salzen wurden auch die Mono- und Diäthermekonsäure erhalten, vergeblich aber bemühten sich How[2]) und Andere einen Triäthyläther zu gewinnen.

Auch durch sehr lange andauernde Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure auf Mekonsäure und Alkohol bildet sich nur der Diäthyläther. Diese auffallende Thatsache führte zu der Vermuthung, dass die Mekonsäure nur zweibasisch sei, und dass das dritte durch Metall vertretbare Wasserstoffatom nicht einem Carboxyl angehöre.

Welche Auffassung die richtige ist, hoffte ich durch Untersuchungen der Aether der Mekonsäure zu entscheiden. Es wurden deshalb Versuche in dieser Richtung angestellt, wonach die schon früher gemachte Annahme, dass die Mekonsäure eine zweibasische Oxysäure sei, sich bestätigt.

Bei der bekannten Eigenschaft der Mekonsäure, sehr leicht Kohlensäure abzugeben, konnte es natürlich nicht ausbleiben, dass ich bei vorliegenden Untersuchungen auch Ab-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **7**, 237 u. **26**, 113.

[2]) Das. **83**, 350 ff.

kömmlinge der um die Bestandttheile eines Molecüls Kohlensäure ärmeren Komensäure erhielt.

Zur Reindarstellung der Säure verfuhr ich nach der von How gegebenen Vorschrift. Die rohe Mekonsäure wurde aus verdünnter Salzsäure (am besten 1:3) umkrystallisirt, in das Ammonsalz, welches sehr leicht rein zu erhalten ist, übergeführt, und daraus mit reiner Salzsäure abgeschieden. Es gelang mir auf diese Weise bei sorgfältigem Arbeiten eine Ausbeute von bis zu 40 pCt. reiner Säure zu erzielen, ein Erfolg, der für die Güte des Rohmaterials spricht, welches ich der Freundlichkeit der Herren T. und H. Smith & Co. in Edingburgh verdanke.

Die nach dem angegebenen Verfahren gereinigte Säure hatte nur noch eine ganz schwach bräunliche Färbung.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Mekonsäure und Alkohol erhielt How stets ein Gemenge von Mono- und Diäthersäure, zu welchen nach seiner Angabe unter Umständen noch ein gepaarter saurer Aether der Mekonsäure

$$C_5HO_2\begin{cases}COOH\\COOH\\OH\end{cases}.\ C_5HO_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOH\\OH\end{cases}$$ [1] hinzukam.

Da es ziemlich schwierig und zeitraubend ist, die einzelnen Substanzen daraus zu isoliren, so suchte ich zuerst nach bequemen Methoden die Mono- und Diäthermekonsäure rein darzustellen.

Das folgende Verfahren führte rasch und sicher zum Ziele.

Monoäthyläther der Mekonsäure: $C_5HO_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOH\\OH\end{cases}$.

Leitet man in feingepulverte und bei 120° vollständig entwässerte Mekonsäure, die mit der doppelten Menge absolutem Alkohol übergossen ist, unter Erwärmen im Wasserbade einen Strom trockner Salzsäure, so beginnt in der anfangs eingetretenen Lösung bald eine krystallinische Aus-

[1] Ann. Chem. Pharm. 83, 368.

scheidung. In diesem Momente wird die Operation unterbrochen, und der stark rauchende Retorteninhalt noch warm in ein Schale gegossen. Beim Erkalten gesteht das Ganze zu einem dicken Brei. Derselbe wird abfiltrirt, abgepresst und dann abermals in wenig kaltem Alkohol zur möglichsten Entfernung der Salzsäure suspendirt. Nach öfterem Abpressen lässt man die Substanz einige Zeit an der Luft oder besser im Exsiccator über Aetzkalk stehen, um auch die letzten Spuren der Salzsäure zu vertreiben, da dieselbe, wie ich gefunden habe, beim weiteren Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol eine partielle Ueberführung des Monoäthers in die Diäthersäure bewirken kann. Der auf diese Weise säurefrei erhaltene Aether wird nun aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, um ihn von etwa gebildeter Diäthersäure zu reinigen. Aus heissem Wasser krystallisirt er dann ganz rein in ziemlich grossen farblosen Nadeln.

Den Schmelzpunkt des reinen Körpers fand ich entgegen der Angabe von How nicht bei 158—159°, sondern bei 179°. Um mich von der Reinheit meines Aethers zu überzeugen, analysirte ich sowohl den freien Aether als auch das saure Silbersalz desselben.

Analyse der freien Aethersäure:

I. 0,2281 Grm. Subst. gaben 0,3909 Grm. CO_2 (0,1066 Grm. C) und 0,0764 Grm. H_2O (0,0085 Grm. H).

II. 0,2338 Grm. Subst. gaben 0,4050 Grm. CO_2 (0,1105 Grm. C) und 0,0790 Grm. H_2O (0,0088 Grm. H).

	Berechnet für $C_9H_8O_7$.		Gefunden. I.	II.
C_9	= 108	= 47,36 %	47,14 %	47,26 %
H_8	= 8	= 3,50 „	3,76 „	3,76 „
O_7	= 112	= 49,14 „	—	—
	228	100,00		

Durch Fällen der wässerigen Lösung des Aethers mit salpetersaurem Silber und Umkrystallisiren des Niederschlags aus heissem Wasser wurde das saure Silbersalz in weissen Nadeln erhalten.

Die bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz gab folgenden Silbergehalt:

0,3378 Grm. Subst. gaben 0,1440 Grm. AgCl = 0,1084 Grm. Ag.

	Berechnet.	Gefunden.
Ag =	32,23 %	32,09 %

Das Salz krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser.

0,1500 Grm. lufttr. Subst. verloren bei 100° 0,0078 Grm.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O =	5,1 %	5,2 %

Diese Resultate stimmen mit den von How gefundenen vollkommen überein. How's Silbersalz musste rein sein, da nur der Monoäther mit salpetersaurem Silber ohne Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag giebt. Sowohl Mekonsäure selbst als auch Diäthermekonsäure werden nur in neutraler Lösung durch Silber gefällt.

Dass seine Analyse des freien Aethers richtige Resultate gab, lässt sich dadurch erklären, dass vielleicht geringe Mengen Diäthermekonsäure und unveränderte Mekonsäure die Substanz verunreinigten. Dass Letztere noch vorhanden war, wird dadurch wahrscheinlich, dass How nie die Säure entwässerte, auch keinen absoluten Alkohol anwandte. Ausserdem giebt er selbst an, stets einen unkrystallinischen mit Mekonsäure gepaarten sauren Aether ($C_9H_8O_7 . C_7H_4O_7$) erhalten zu haben, der doch wohl nichts anderes war, als ein Gemenge der beiden Substanzen.

Ich habe, als ich den zuerst ausgeschiedenen unreinen Aether nach der Angabe von How nur einmal aus Wasser umkrystallisirte, einen Körper erhalten, welcher bei 160° schmolz. Die mit dieser Substanz, sowie mit dem ganz reinen Monoäther ausgeführten, weiter unten zu erwähnenden Reactionen gaben die gleichen Resultate. Der reine Monoäther krystallisirt sowohl aus Wasser, wie aus Alkohol wasserfrei. Die übrigen von How über den Körper gemachten Angaben fand ich sämmtlich bestätigt.

Am besten gelingt es, die Verbindung darzustellen, wenn man mit nicht zu grossen Mengen arbeitet. Bei Anwendung von 50 Grm. Mekonsäure dauert die Reaction ohngefähr

eine halbe Stunde. Unter Umständen schied sich aus den ersten alkoholischen Mutterlaugen ein krystallinischer Körper aus, der, gereinigt, aus heissem Wasser in schönen langen Nadeln krystallisirte, welche constant bei 126,5—127° schmelzen. Analyse und Schmelzpunkt liessen sie als Komensäureäther erkennen.

0,2865 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,5470 Grm. CO_2 (0,1492 Grm. C) und 0,1134 Grm. H_2O (0,0126 Grm. H).

Berechnet für $C_8H_8O_5$.			Gefunden.
C_8	= 96	= 52,17 %	52,07 %
H_8	= 8	= 4,35 „	4,39 „
O_5	= 80	= 43,48 „	—
	184	100,00	

Denselben Körper konnte ich auch aus den alkoholischen Mutterlaugen der Diäthermekonsäure isoliren. Es wird also die Mekonsäure schon in alkoholischer Lösung durch Salzsäure in Kohlensäure und Komensäure gespalten, welch letztere dann zugleich ätherificirt wird.

Diäthyläthermekonsäure: $C_5HO_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\\OH\end{cases}$.

Man erhält dieselbe sehr leicht auf folgende Weise:

Fein gepulverte und bei 120° vollständig entwässerte Mekonsäure wird in ohngefähr der doppelten Menge absolutem Alkohol suspendirt und unter Erwärmen im Wasserbade ein Strom trockener Salzsäure eingeleitet bis die zuerst gelöst gewesene, dann aber durch Bildung des Monoäthyläthers wieder fest gewordenen Masse abermals in Lösung gegangen ist. Das Ganze lässt man mehrere Stunden in der Salzsäureatmosphäre stehen und giesst dann die concentrirte syrupartige alkoholische Lösung in wenig kaltes Wasser, wobei sich der in dieser Flüssigkeit sehr schwer lösliche Diäthyläther sofort in kleinen Blättchen abscheidet, während etwa vorhandener Monoäther und Komensäureäther in Lösung bleiben. Die Diäthersäure wird in heissem Wasser gelöst unter Zusatz von etwas Thierkohle, um sie von dem immer anhaftenden Farbstoffe zu befreien, und heiss filtrirt.

Der Aether scheidet sich dann beim Erkalten sofort völlig farblos und chemisch rein ab. Sein Schmelzpunkt liegt bei 111,5°. (How gab ihn zu 110° an.) Aus etwas verdünnterer Lösung scheidet sich der Körper in langen Nadeln ab, welche mit $^1/_2$ Mol. H_2O krystallisiren. Die Blättchen sind wasserfrei.

0,2241 Grm. der lufttrocknen Nadeln verloren bei 100° 0,0083 Grm. an Gewicht.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_7 + {^1/_2}$ aq.	Gefunden.
H_2O = 3,40 %	3,70 %

Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

Angewandt 0,4700 Grm. Subst., erhalten 0,8870 Grm. CO_2 (0,2421 Grm. C) und 0,203 Grm. H_2O (0,0225 Grm. H).

		Berechnet.	Gefunden.
C_{11}	= 132	= 51,56 %	51,50 %
H_{12}	= 12	= 4,69 „	4,78 „
O_7	= 112	= 43,85 „	—
	256	100,00	

Durch längeres Behandeln von Mekonsäure mit Alkohol und Salzsäure und bei Vermeidung jeglichen Wassers erhält man nur reine Diäthermekonsäure. Mehr als zwei Moleküle Aethyl treten nicht in die Verbindung ein.

Triäthyläther der Mekonsäure: $C_5HO_2 \begin{cases} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$.

Um den Triäthyläther darzustellen verfuhr ich nach folgender Methode:

Von der Idee ausgehend, dass die Diäthermekonsäure ihre sauren Eigenschaften ähnlich den Phenolen einem Hydroxyl verdanke, versuchte ich, wie bei diesen Körpern das Aethyl mit Hülfe eines Salzes einzuführen. Das verhältnissmässig sehr beständige Silbersalz jener eignet sich recht gut zu diesem Zwecke. Durch Behandeln mit Jodäthyl giebt dasselbe reinen Triäthylmekonsäureäther.

Diäthermekonsäure wurde in siedendem Wasser gelöst, und die berechnete Menge salpetersaures Silber (6,5 NO_3Ag

auf 10,0 Aethersäure) in wässeriger Lösung zugesetzt. Durch genaues Neutralisiren mit Ammoniak wird das Silbersalz als schön gelb gefärbter voluminöser Niederschlag ausgefällt, der sich beim Erkalten vermehrt, ohne irgend krystallinisches Gefüge zu zeigen. Die Neutralisirung muss hierbei eine vollständige sein, da der Niederschlag sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak leicht löslich ist. Besonders ein Ueberschuss von letzterer Flüssigkeit ist zu vermeiden, da es nie gelang aus einer ammoniakalischen Lösung das Salz durch Salpetersäure wieder abzuschneiden.

Der Niederschlag wurde nach dem völligen Erkalten in einem geschwärzten Trichter abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und unter Lichtabschluss über Schwefelsäure getrocknet. Auf diese Weise erhielt ich das diäthermekonsaure Silber als schön gelb gefärbtes Pulver. Dasselbe wurde völlig trocken mit Jodäthyl im Ueberschuss vier Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, und dann das unzersetzt gebliebene Jodäthyl abdestillirt. Der Aether wurde mit absolutem Alkohol dem Rückstand entzogen. Nach dem Einengen der Lösung schieden sich schöne lange Nadeln ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem und schliesslich aus verdünntem Alkohol in Form von schönen, grossen, etwas rissigen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 61° erhalten wurden.

Um das Arbeiten mit dem immerhin ziemlich empfindlichen Silbersalz zu vermeiden, wurde auch versucht, den Aether aus dem Kalisalz darzustellen. Die alkoholische Lösung der Diäthermekonsäure wurde mit alkoholischem Kali in der berechneten Menge gefällt. Das Salz schied sich als ein gelber, voluminöser, dem Silbersalz ganz ähnlicher Niederschlag ab. Derselbe wurde abgesaugt, gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Das schön gelbe trockene Pulver wurde nun ebenso wie das Silbersalz mit Jodäthyl behandelt, doch fand gar keine Einwirkung statt. Auch Behandlung mit Bromäthyl blieb ganz ohne Erfolg.

Analyse der erwähnten Prismen:

0,2910 Grm. trockne Substanz gaben 0,5855 Grm. CO_2 (0,1596 Grm. C) und 0,1490 Grm. H_2O (0,0165 Grm. H).

	Berechnet.		Gefunden.
C_{13}	= 156	= 54,93 %	54,85 %
H_{16}	= 16	= 5,63 „	5,67 „
O_7	= 112	= 39,44 „	—
	284	100,00	

Der Aether wird, in heissem verdünntem Weingeist gelöst, durch Eisenchlorid nicht mehr roth gefärbt, enthält also kein Hydroxyl mehr. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich, ebenso in Chloroform. In Wasser ist er nur äusserst schwer löslich, mit dieser Flüssigkeit kurze Zeit erhitzt, schmilzt er ohne sich zu lösen. Kocht man ihn aber einige Stunden damit, so geht ein Theil davon in Lösung. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit erst milchig trüb, nach einigen Stunden aber schiessen lange, vollkommen weisse Nadeln an. Sie geben mit Eisenchlorid keine rothe Färbung und schmelzen bei 61°, zeigen also das Verhalten der ursprünglichen Substanz.

Das Verhalten des Triäthyläthers gegen Eisenchlorid, sowie seine Bildungsweise stellen es ausser Zweifel, dass die Mekonsäure eine zweibasische Oxysäure ist, und dass ihre Zusammensetzung deshalb durch die Formel:

$$C_5HO_2\left\{\begin{array}{l}COOH\\COOH\\OH\end{array}\right.$$

ausgedrückt wird.

Ist diese Annahme richtig, dann wird sich das eine Radical Aethyl, welches in das Hydroxyl eingeführt ist, verschieden von den beiden andern verhalten. Dass dieses wirklich der Fall ist, geht aus der Bildung der dem Monoäthyläther der Mekonsäure isomeren Aethylmekonsäure und deren Abkömmling, der Aethylkomensäure, hervor.

$$\text{Aethylmekonsäure: } C_5HO_2\left\{\begin{array}{l}COOH\\COOH\\O.C_2H_5\end{array}\right. + H_2O.$$

Kocht man den Triäthyläther zwei Tage lang mit Wasser am Rückflusskühler, so geht er vollständig in Lösung,

und beim Erkalten bleibt die nun bräunlich gefärbte stark sauer reagirende Flüssigkeit klar. Erst nach starkem Eindampfen fällt ein Körper in undeutlichen Krystallen aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln mit Thierkohle erhält man ihn in kleinen weissen Prismen, die zu warzenförmigen Aggregaten vereinigt sind.

Analyse:

0,3815 Grm. lufttrockne Subst. verloren bei 100° 0,0269 Grm. an Gewicht.

Berechnet für $C_9H_8O_7 + 1H_2O$.	Gefunden.
H_2O = 7,31 %	7,04 %

0,3607 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Subst. gaben 0,5764 Grm. CO_2 (0,1572 Grm. C) und 0,1400 Grm. H_2O (0,0155 Grm. H).

	Berechnet.		Gefunden.
C_9 =	108 =	43,90 %	43,59 %
H_{10} =	10 =	4,07 „	4,29 „
O_8 =	128 =	52,03 „	—
	246	100,00	

Aethylmekonsäure schmilzt bei 200° unter starker Gasentwickelung. Ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, auch leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Sie giebt mit den meisten Metallsalzen keine Niederschläge, auch nicht auf Zusatz von Ammoniak; nur mit Kupfervitriol entsteht in neutraler Lösung eine hellgrüne Fällung, mit essigsaurem Blei schon in saurer eine weisse von

Aethylmekonsaurem Blei:

$$C_5HO_2\begin{cases}\left.\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right\}Pb\\OC_2H_5\end{cases} + 1^1/_2 H_2O.$$

Setzt man zu einer heissen concentrirten wässerigen Lösung von Aethylmekonsäure essigsaures Blei, so scheidet sich sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag ab, der

sich beim Erkalten vermehrt, so dass ein dicker Brei entsteht. Durch einmaliges Umkrystallisiren erhält man das Salz vollkommen rein in schönen weissen, seideglänzenden Nadeln.

Dasselbe verliert sowohl beim Erhitzen auf 100°, als auch beim Stehen über Schwefelsäure sein Krystallwasser.

I. 1,0198 Grm. lufttr. Subst. verloren über SO_4H_2 0,0608 Grm. an Gewicht.

II. 0,2775 Grm. lufttr. Subst. verloren bei 110° 0,0168 Grm.

Berechnet für $C_9H_6O_7Pb + 1^1/_2$ aq.	Gefunden. I.	II.
H_2O = 5,87 %	5,96 %	6,05 %

Das Blei wurde als schwefelsaures Blei bestimmt.

0,5006 Grm. bei 110° getrockn. Subst. gaben 0,3485 Grm. SO_4Pb (0,2380 Grm. Pb).

Berechnet.	Gefunden.
Pb = 47,80 %	47,54 %

Das Salz hat also die oben angegebene Zusammensetzung und die Säure ist, wie vorauszusetzen war, zweibasisch.

Auch das Kalksalz wurde dargestellt durch Eintragen von kohlensaurem Kalk in die wässerige Lösung der freien Säure bis zur Neutralisation. Es konnte aber nicht in geeigneter Form erhalten werden, weshalb von der Analyse abgesehen wurde.

Aethylkomensäure: $C_5H_2O_3\begin{cases}COOH\\OC_2H_5\end{cases}$.

Diese dem Komensäureäther $C_5H_2O_3\begin{cases}COOC_2H_5\\OH\end{cases}$ isomere Verbindung wurde auf folgende Weise erhalten:

Eine kleine Portion trockene Aethylmekonsäure wurde in einem ebenfalls trockenen Probirröhrchen über der gewöhnlichen Flamme eines Bunsen'schen Brenners bis zum Schmelzen erhitzt. Eine beträchtliche Menge Gas entweicht, und die Substanz färbt sich unter theilweiser Verkohlung dunkel. Das entweichende Gas erwies sich als Kohlensäure.

Der Inhalt des Röhrchens wurde nach dem Erkalten mit heissem Wasser aufgenommen und filtrirt. Beim Erkalten schieden sich bräunlich gefärbte Nadeln ab. Dieselben wurden unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt und nun als ziemlich lange, weisse Nadeln erhalten, die mit Eisenchlorid ebenfalls keine Färbung gaben.

Die lufttrockene Substanz verliert weder beim Stehen über SO_4H_2 noch beim Erhitzen auf 110° an Gewicht, enthält also kein Krystallwasser.

0,2468 Grm. über SO_4H_2 getrocknete Subst. gaben 0,4699 Grm CO_2 (0,1281 Grm. C) und 0,1025 Grm. H_2O (0,0114 Grm. H).

Berechnet.			Gefunden.
C_8	= 96	= 52,17 %	51,91 %
H_8	= 8	= 4,35 „	4,62 „
O_5	= 80	= 43,48 „	—
	184	100,00	

Die Aethylkomensäure ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, ebenso in Alkohol. Sie schmilzt bei 239—240°. Ihr neutrales Ammonsalz gibt mit den meisten Metallsalzlösungen keine Fällung. Nur das Silbersalz macht eine Ausnahme.

Aethylkomensaures Silber:

$$C_5H_2O_2\left\{\begin{matrix}COOAg\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + 2^1/_2 H_2O.$$

Versetzt man eine heiss gesättigte, wässerige Lösung des Ammonsalzes mit salpetersaurem Silber, so scheiden sich beim Erkalten weisse Nadeln ab. Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Verbindung besteht aus weissen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten nadelförmigen Krystallen. Dieselben sind im trockenen Zustande sehr beständig, die Lösung dagegen zersetzt sich beim Eindampfen.

0,2176 Grm. der lufttrocknen Substanz wurden auf 110° erhitzt und verloren 0,0286 Grm. an Gewicht.

Berechnet. für $C_8H_7O_5Ag + 2^1/_2$ aq.	Gefunden.
H_2O = 13,39 %	13,14 %

0,1885 Grm. wasserfreie Subst. gaben 0,0929 Grm. AgCl (0,0699 Grm. Ag).

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	= 37,11 %	37,08 %

Analog der Darstellung von Pyromekonsäure aus Mekonsäure versuchte ich auch die Aethylpyromekonsäure (Pyromekonsäureäther) aus der Aethylmekonsäure zu erhalten. Trockene Aethylmekonsäure wurde in einer kleinen Retorte über freiem Feuer erhitzt. Unter starker Kohlensäureentwickelung schmolz sie, und bei einer Temperatur, die wenig über dem Schmelzpunkt der Aethylmekonsäure lag (ohngefähr bei 245°), ging ein schweres Oel über. In der Retorte blieb reine Kohle zurück.

Das Oel wurde über Schwefelsäure gestellt, erstarrte aber nicht, selbst nicht nach wochenlangem Stehen. Da die geringe Menge der Flüssigkeit zur Reinigung und Analyse nicht ausreichte, musste die Untersuchung dieser Substanz wegen Mangels an Material vorläufig unterlassen werden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass man auf diesem Wege den bis jetzt vergeblich gesuchten Pyromekonsäureäther gewinnen kann.

Zur näheren Charakterisirung der Aethylkomensäure wurde die letztere mit Salzsäure behandelt. Aehnlich wie bei den Phenoläthern fand beim Kochen mit concentrirter Salzsäure keine Veränderung statt. Auch nach stundenlangem Behandeln mit dieser Säure schied sich beim Erkalten die unveränderte Substanz wieder ab und gab nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren keine Spur von rother Färbung mit Eisenchlorid.

Die Zersetzung gelingt erst durch mehrstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 120—130°. Beim Oeffnen des Rohres zeigt sich die Flamme durch entweichendes Chloräthyl grün umsäumt.

Der eingedampfte Röhreninhalt gibt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser eine sehr intensiv rothe Färbung mit Eisenchlorid. Ausser durch diese Reaktion wurde die Komensäure auch noch an ihrer charakteristischen Krystallform und an der ihres Ammonsalzes erkannt.

Als Aethylkomensäure mit Salzsäure einen ganzen Tag lang im Rohr auf 150° erhitzt wurde, war die Substanz fast gänzlich verkohlt und Komensäure kaum nachzuweisen. Demnach ist diese Säure doch nicht so resistent gegen Salzsäure, wie bisher immer angegeben wurde.

Einwirkung von Ammoniak auf Monoäthermekonsäure.

$$\text{Monomekonaminsäure: } C_5HO_2\begin{cases} CONH_2 \\ COOH \\ OH \end{cases}.$$

How beschreibt in seiner schon früher citirten Arbeit über Mekonsäure auch eine Verbindung, die er Mekonaminsäure nennt, und ein Ammonsalz derselben. Beiden legt er höchst complicirte Formeln bei und lässt die Frage nach der Constitution dieser Körper offen.

Um die Richtigkeit seiner Angaben zu prüfen, und vielleicht einen Einblick in die Constitution dieser Verbindungen zu gewinnen, wurden seine Versuche wiederholt.

Reine Monoäthermekonsäure wurde in wenig heissem Wasser gelöst, und Ammoniak im Ueberschuss eingetragen Beim Erkalten scheidet sich ein gelber voluminöser Niederschlag ab, der das Ganze zu einem Brei gestehen lässt. Setzt man Ammoniak nur bis zur Neutralisation zu, so bleibt die Flüssigkeit auch nach dem völligen Erkalten klar, wahrscheinlich, weil hier nur ein leicht lösliches Salz des Monoäthers entstanden ist. Bringt man aber wenige Tropfen Ammoniak mehr hinzu, so bildet sich sehr schnell der dicke gelbe Brei. Das abfiltrirte, mit etwas verdünntem Alkohol ausgewaschene und abgepresste Salz wurde wieder in wenig heissem Wasser gelöst. Auf Zusatz von reiner Salzsäure scheidet sich ein Niederschlag ab, der aus kleinen weissen, undeutlich ausgebildeten Nadeln besteht. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schied sich die Säure in Form von harten warzenförmigen Aggregaten ab, welche etwas bränlich gefärbt waren.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht wurde der Körper analysirt.

0,3792 Grm. Subst. gaben bei 10° und 759 Mm. Bar. 20 Ccm. N.
0,4182 „ „ „ 0,5896 Grm. CO_2 und 0,1300 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_7H_7O_7N$.			Gefunden.
C_7	= 84	= 38,71 %	38,45 %
H_7	= 7	= 3,22 „	3,44 „
O_7	= 112	= 52,04 „	—
N	= 14	= 6,03 „	6,30 „
	217	100,00	

Die Formel $C_7H_7O_7N$ würde für eine Mekonaminsäure $C_5HO_2\begin{cases}CONH_2\\COOH\\OH\end{cases} + H_2O$ oder für ein saures Ammonsalz der Mekonsäure $C_5HO_2\begin{cases}COONH_4\\COOH\\OH\end{cases}$ sprechen. Das Verhalten der Verbindung rechtfertigt die erstere Annahme; denn sie entwickelt, wie How richtig angegeben hat, mit kalter Natronlauge übergossen kein Ammoniak. Erhitzt man aber nur ganz kurze Zeit mit dieser Flüssigkeit, so tritt deutlich der Ammoniakgeruch auf, und aus der Lösung des Natronsalzes scheidet Salzsäure die charakteristischen Blättchen der Mekonsäure ab.

Basisches mekonaminsaures Ammon.

$$C_5HO_2\begin{cases}CONH_2\\COONH_4\\ONH_4\end{cases}$$

Da es mir soweit geglückt war, die Säure rein darzustellen, unternahm ich auch die Untersuchung des Ammonsalzes, für welches How die unwahrscheinliche Formel:

$$9NH_4O.C_{88}H_{24}N_7O_{63} + 3HO\,^{1)}$$

aufgestellt hat.

Das amorphe gelbe Salz wurde aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt und nun in gelblich gefärbten Nädelchen erhalten, welche der Analyse unterworfen wurden. Die Substanz war an der Luft bis zum constanten Gewicht getrocknet.

[1]) Nach alter Schreibart.

I. 0,2852 Grm. Subst. gaben 0,1284 Grm. H_2O u. 0,3745 Grm. CO_2.
II. 0,1997 „ „ „ bei 21° u. 757 Mm. Bar. 31,3 Ccm. N.

Berechnet für $C_7H_{11}O_6N_3$.		Gefunden. I.	II.
C_7 = 84	= 36,05 %	35,79 %	—
H_{11} = 11	= 4,72 „	4,97 „	—
N_3 = 42	= 18,02 „	—	17,77 %
O_6 = 96	= 41,21 „	—	—
233	100,00		

Demnach ist das gelbe Salz das basische Ammonsalz der Monomekonaminsäure und ist nach der oben angegebenen Formel zusammengesetzt.

Bei der Verschiedenheit dieser Resultate von denen How's erschien es sehr wünschenswerth, noch einige Beleganalysen zu geben. Leider gelang es mir aber nicht mehr, die Substanz in derselben Reinheit zu erhalten. Meist schied sie sich nur in undeutlich krystallinischen Krusten ab.

Die Analysen ergaben dem entsprechend auch andere Resultate, die annähernd mit den von How gefundenen übereinstimmen.

I. 0,3698 Grm. Subst. gaben 0,5354 Grm. CO_2 u. 0,1116 Grm. H_2O.
II. 0,2599 „ „ „ 0,3785 „ „ „ 0,0788 „ „

Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C = 38,71 %	39,50 %	39,70 %
H = 3,22 „	3,35 „	3,38 „

Da die Lösung des Ammonsalzes immer stark nach Ammoniak riecht, also das Salz leicht zersetzlich ist, wurde versucht die freie Säure aus einem anderen Salze darzustellen. Dieselben sind aber alle amorph und nicht in Krystallen zu erhalten. Nur vom Kupfersalz schied sich einmal eine ganz geringe Menge nach dem Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in schön ausgebildeten, hellgrünen, seideglänzenden Nadeln ab.

Dieselben wurden über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet und im Tiegel verbrannt.

0,2816 Grm. Subst. gaben 0,0797 Grm. CuO.

Berechnet für $C_7H_3O_6NCu + 2\,aq$.	Gefunden.
Cu = 22,45 %	22,58 %

Leider war keine Wasserbestimmung vorausgegangen, und die Krystalle wieder zu erhalten gelang nicht, auch nicht beim Auflösen von Kupferoxyd in der wässerigen Lösung der Säure. Immer schied sich ein hellgrünes, amorphes, in heissem Wasser fast ganz unlösliches, jedenfalls basisches Salz ab.

Dampft man die wässerige Lösung des basischen Ammonsalzes auf dem Wasserbade ein, so scheiden sich bei genügender Concentration weisse Nadeln ab, welche sich durch einmaliges Umkrystallisiren rein darstellen lassen. Auf Zusatz von Natronlauge zu der kalten wässerigen Lösung derselben entwickelt sich Ammoniak. Ich hielt den Körper daher für ein saures Ammonsalz der Aminsäure, und in der Hoffnung, daraus vielleicht die Säure rein erhalten zu können, wurde die wässerige Lösung mit Salzsäure zersetzt. Es fiel ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren ganz das Aussehen von Mekonsäure hatte. Eine Prüfung auf Stickstoff ergab ein negatives Resultat. Wasserbestimmung und Analyse liessen keinen Zweifel, dass der fragliche Körper wirklich Mekonsäure ist.

1,5600 Grm. lufttrockne Subst. verloren bei 120° 0,3283 Grm. an Gewicht.

Berechnet.	Gefunden.
21,26 % H_2O	21,05 %

0,2202 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,0453 Grm. H_2O und 0,3393 Grm. CO_2.

	Berechnet.		Gefunden.
C_7	= 84	= 42,00 %	42,00 %
H_4	= 4	= 2,00 „	2,27 „
O_7	= 112	= 56,00 „	—
	200	100,00	

Es wird demnach mekonaminsaures Ammoniak beim Eindampfen in mekonsaures Ammon verwandelt. In Folge dessen ist es auch sehr wahrscheinlich, dass die Mekonaminsäure schon beim Umkrystallisiren partiell zersetzt wird und ihr Amid gegen Hydroxyl austauscht. Diese theilweise Umwandlung würde den meist gefundenen Mehrgehalt an Kohlenstoff leicht erklären. Es wurde noch der Versuch gemacht eine salzsaure Verbindung der Aminsäure darzustellen. Zu

diesem Zwecke wurde der Körper in heisser concentrirter Salzsäure gelöst. Beim Erkalten schieden sich undeutlich krystallinische Massen ab, welche sich bei der qualitativen Prüfung sowohl chlor- wie stickstofffrei zeigten.

Durch Umkrystallisiren wurde die Substanz in Form von glänzenden Blättchen erhalten, welche als Mekonsäure zu erkennen nicht schwer fiel.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der besprochene Körper eine wirkliche Aminsäure ist, wofür namentlich die leichte Rückbildung von Mekonsäure spricht. Von Interesse ist dabei der Umstand, dass sich die Verbindung so auffallend leicht, schon durch Zusatz von Ammoniak zu der wässerigen Lösung der Monoäthermekonsäure bildet.

Einwirkung von Brom auf Mekonsäure und ihre Aether.

How[1]) gibt an, dass durch Einwirkung von Brom auf Mekonsäure sich unter Wärmeentwickelung Kohlensäure abspalte und Bromkomensäure entstehe. Eine Brommekonsäure hat er nicht erhalten.

Durch beständiges Abkühlen und ganz langsames, tropfenweises Eintragen von Brom hoffte ich die Kohlensäureentwickelung zu vermeiden und ein Bromderivat der Mekonsäure zu gewinnen.

10 Grm. ganz fein gepulverte Mekonsäure wurden in 100 Grm. Eiswasser suspendirt, und die berechnete Menge (ein Molekül) Brom ganz langsam unter beständigem Umschütteln und Abkühlen eingetragen, so dass die Temperatur nie über 0° stieg. Nach und nach ging Alles unter geringer Gasentwickelung in Lösung, doch schied sich auch nach 24 stündigem Stehen nichts aus. Die Lösung wurde nun im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Es schieden sich lange, bräunliche quadratische Säulen aus, die sich als Bromkomensäure erwiesen. Später traten auch kleine glänzende Blättchen auf; ebenfalls Bromkomensäure mit $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 83, 356.

Bromoxylbromkomensäure:

$$C_6 HBrO_2 \left\{ \begin{matrix} COOH \\ OBr \end{matrix} \right. + 3H_2O.$$

Bei Anwendung von nur 40 Grm. Wasser auf 10 Grm. Mekonsäure und 9 Grm. Brom (ein Molekül) löste sich bei derselben vorsichtigen Behandlung ebenfalls der grösste Theil unter schwacher Kohlensäureentwickelung auf, und aus der abfiltrirten Lösung schieden sich neben Blättchen von Bromkomensäure grosse gelbliche kompakte Krystalle ab. Dieselben wurden aus ganz wenig lauem Wasser umkrystallisirt und zeigten sich nun als sehr schön ausgebildete rhombische Tafeln.

Die durch Umkrystallisiren gereinigte Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Die Brombestimmungen wurden auf zweierlei Weise ausgeführt: einmal einfach durch Fällen der wässerigen stark mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit Silbernitrat, das andere Mal durch Glühen der Substanz mit Aetzkalk. Beide Resultate stimmten überein.

1) 0,7195 Grm. Subst. gaben direct gefällt 0,5481 Grm. AgBr (0,3147 Grm. Br).

2) 0,6135 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, gaben 0,4649 Grm. AgBr (0,2671 Grm. Br).

3) 0,5170 Grm. Subst. gaben 0,1110 Grm. H_2O u. 0,3755 Grm. CO_2.
4) 0,3985 „ „ „ 0,0855 „ „ „ 0,2880 „ „
5) 0,4495 „ „ „ 0,0925 „ „ „ 0,3330 „ „

Berechnet für $C_6H_2Br_2O_5 + 3aq.$			Gefunden.				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_6	= 72	= 19,56 %	—	—	19,8	19,7	19,6
H_8	= 8	= 2,17 „	—	—	2,34	2,38	2,29
Br_2	= 160	= 43,47 „	43,76	43,55	—	—	—
O_8	= 128	= 34,80 „	—	—	—	—	—
	368	100,00					

Diese Zahlen würden für eine Dibromkomensäure $C_6 Br_2 O_2 \left\{ \begin{matrix} COOH \\ OH \end{matrix} \right. + 3 H_2O$ stimmen, doch ergab schon eine ganz oberflächliche Untersuchung, dass es sich hier um eine solche Verbindung nicht handeln konnte.

Der Körper gibt mit Eisenchlorid keine rothe Färbung. Dieselbe tritt in der Kälte erst nach längerem Stehen, beim Erhitzen aber sofort auf, indem die Verbindung dabei zersetzt wird. Es entsteht Monobromkomensäure. Letztere erhält man auch durch Erhitzen der Verbindung für sich allein. Bei 105° entweicht viel Brom und Wasser, zuletzt etwas Bromwasserstoff. Diese lockere Bindung des einen Atoms Brom lässt natürlich die Annahme einer Dibromkomensäure nicht zu.

Auch eine Verbindung von Komensäure oder Bromkomensäure mit unterbromiger Säure ist denkbar. In diesem Falle darf man die charakteristische Reaktion auf unterbromige Säure erwarten, nämlich Bromentwickelung beim Uebergiessen des Körpers mit Bromwasserstoffsäure. Die Substanz zeigt aber dieses Verhalten nicht. Auch gab ein Versuch, die Verbindung aus Komensäure oder Bromkomensäure mit unterbromiger Säure zu erhalten, ein negatives Resultat.

Durch verschiedene Reductionsversuche mit Zinn und Salzsäure, Zinn und Eisessig, Zink und Salzsäure erhielt ich immer Bromkomensäure. Schon schweflige Säure wirkt in dieser Richtung reducirend. So kann man aus einer concentrirten wässerigen Lösung der Verbindung durch Einleiten von Schwefligsäuregas die Bromkomensäure quantitativ abscheiden.

Diese Reactionen machten es wahrscheinlich, dass die Substanz ein Derivat der Monobromkomensäure sei, und ich versuchte nun aus dieser Säure den Körper durch Behandlung mit Brom zu gewinnen.

Ebenso wie die Mekonsäure behandelte ich Bromkomensäure mit ein Molekül Brom und erhielt nach zwölfstündigem Stehenlassen die gewünschte Verbindung in sehr schönen, grossen und gut ausgebildeten Krystallen. Da dieselben weder eine Dibromkomensäure, noch eine Verbindung von Komen- oder Bromkomensäure mit unterbromiger Säure ist, bleibt nur noch die Annahme übrig, dass das zweite Bromatom in das Hydroxyl der Bromkomensäure eingetreten und eine Bromoxylverbindung entstanden ist, wie ja ähnliche

Verbindungen von Benedikt[1]) aus dem Phenol und seinen Homologen dargestellt worden sind.

Dafür spricht auch das Verschwinden der Eisenreaktion und die ungemein leichte Zersetzbarkeit der Verbindung. Ihre Zusammensetzung ist demnach durch die Formel:

$$C_5HBrO_2\left\{\begin{matrix}COOH\\OBr\end{matrix}\right. + 3H_2O$$

auszudrücken.[2])

Nachdem die Analyse ergeben hatte, dass zur Bildung der Verbindung zwei Moleküle Brom nöthig sind, wandte ich zu ihrer Darstellung folgendes Mengenverhältniss an:

10 Grm. Mekonsäure in 80 Grm. Wasser suspendirt wurden mit 18 Grm. Brom (2 Mol.) versetzt. Sorgsame Abkühlung, sowie sehr langsames Eintragen sind nicht nothwendig.

Auf diese Weise gelang es, den Körper stets sicher und gleich ganz rein zu erhalten. Dies ist von Wichtigkeit, da das Umkrystallisiren der Verbindung nur selten und blos in kleinen Mengen ohne Zersetzung gelingt. Grössere Portionen werden dabei stets in Bromkomensäure verwandelt.

Die Bromoxylbromkomensäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Chloroform, Aether und Benzol, Eine charakteristische Reaktion ihrer wässerigen Lösung ist folgende:

Chlorbarium allein gibt damit keinen Niederschlag. Auf Zusatz von wenig Ammoniak entsteht eine ganz schwache gelbe Fällung. Fügt man wenig Ammoniak hinzu, so färbt sich die Masse roth und bildet dann einen voluminösen Niederschlag von orangerother Farbe.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **199**, 127.

[2]) Die leichte Reducirbarkeit der Bromoxylverbindungen durch schweflige Säure, welche dieselben mit den Chinonen theilen, scheint Benedikt bei seinem Bromoxyltribromphenol, $(C_6H_2Br_3)OBr$, nicht beobachtet zu haben. Ich erhielt auch durch Einleiten von Schwefligsäuregas in Wasser, welches fein gepulvertes Bromoxyltribromphenol suspendirt enthielt, ganz reines Tribromphenol. Zn und HCl wirken nach Benedikt ebenso.

Die Verbindung, trocken erhitzt, giebt leicht Brom ab. Ich versuchte den zurückbleibenden Körper zu isoliren, bekam aber immer Bromkomensäure, auch als ich die Erhitzung im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom vornahm, um den Einfluss des gleichzeitig frei werdenden Wassers zu verhindern. Es bleibt ein weisser fester Körper zurück, der, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, sich wie Bromkomensäure verhält. Ein anderes, besseres Lösungsmittel zu finden gelang mir nicht.[1])

Bromoxylbromkomensäureäther:

$$C_5HBrO_2 \left\{ \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ OBr \end{matrix} \right. + 2H_2O.$$

Derartige Bromoxylverbindungen gehören noch zu den Seltenheiten; es lag daher nahe zu versuchen, ob auch die Aether der Mekonsäure solche Körper zu bilden im Stande sind.

Bei diesen Versuchen wurde auf dieselbe Weise wie mit der Mekonsäure selbst verfahren.

10 Grm. der Monoäthermekonsäure wurden in 80 Grm. kalten Wassers suspendirt, und nach und nach 18 Grm. Brom (zwei Moleküle) eingetragen. Die Reaktion geht hier viel energischer vor sich als bei der Mekonsäure. Jeder Tropfen Brom zu der in Wasser fein vertheilten Aethersäure gebracht, verursacht Aufbrausen wie bei der Zersetzung eines kohlensauren Salzes durch stärkere Säuren. Nach dem Eintragen der berechneten Menge Brom ist Alles in Lösung gegangen, und nach kurzer Zeit, manchmal auch sofort, beginnt die Ausscheidung des neuen Produktes: kleine gelbliche Täfelchen, welche manchmal zu rundlichen Aggregaten vereinigt sind. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit wenig kaltem Wasser war der Körper vollständig homogen und chemisch rein.

---

[1]) Bromoxylbromkomensäure konnte bis jetzt noch nicht direct aus Komensäure erhalten werden. Diese giebt stets nur Bromkomensäure, welche durch abermaliges Behandeln mit Brom erst in die gesuchte Verbindung übergeht.

Aus den Mutterlaugen scheiden sich nach längerem Stehen noch Nadeln aus, welche bei 140—141° schmelzen.

Ich versuchte die neue Bromverbindung über Schwefelsäure zu trocknen, dabei zersetzt sie sich jedoch. Das weisse Pulver färbt sich gelb, backt zusammen und zerfliesst endlich. Der Körper wurde daher zur Analyse nur an der Luft getrocknet. Das Brom wurde durch Glühen mit Aetzkalk bestimmt, die Verbrennuug mit chromsaurem Blei ausgeführt.

1) 0,2368 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, gaben 0,2335 Grm. AgBr (0,0994 Grm. Br).

2) 0,2353 Grm. Subst. gaben 0,0628 Grm. H_2O u. 0,2198 Grm. CO_2.

3) 0,3364 „ „ „ 0,0898 „ „ „ 0,3146 „ „

Berechnet für $C_8H_8O_6Br_2$ + aq.			Gefunden. 1.	2.	3.
C_8	= 96	= 25,39 %	—	25,37	25,50
H_{10}	= 10	= 2,64 „	—	2,88	2,91
Br_2	= 160	= 42,32 „	41,98	—	—
O_7	= 112	= 29,65 „	—	—	—
	378	100,00			

Die Verbindung gibt wie die Bromoxylbromkomensäure mit Eisenchlorid keine rothe Färbung. Dieselbe tritt erst ein nach längerem Stehen mit Wasser, oder sofort beim Erhitzen, wodurch die ursprüngliche Substanz zersetzt wird.

Sie ist leicht löslich in lauem Wasser, Alkohol und Aether; aus letzterem kann sie umkrystallisirt werden. Beim Versuch sie aus Wasser umzukrystallisiren zersetzt sie sich. Sie zerfällt auch im trockenen Zustande nach langem Stehen in geschlossenen Gefässen. Oeffnet man ein solches nach mehreren Monaten, so raucht der Inhalt stark von gebildeter Bromwasserstoffsäure, gleichzeitig macht sich der süssliche Geruch nach Bromoform oder Bromäthyl bemerkbar und die ganze Masse ist feucht.

Der neue Körper ist analog der aus Mekonsäure mit Brom erhaltenen Verbindung als ein Bromoxylbromkomensäureäther: $C_5HBrO_2\left\{\begin{matrix}COOC_2H_5\\OBr\end{matrix}\right.$ anzusehen, für welche Auffassung auch seine Zersetzungsprodukte sprechen.

Beim Erhitzen für sich oder mit Wasser geht dieser Aether über in eine in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche bei 140—141° schmilzt. Suspendirt man die fein gepulverte Substanz in Wasser und leitet Schwefligsäuregas ein, so verändert sich nach kurzer Zeit das Aussehen der Masse. Sie wird nach und nach krystallinisch, schneeweiss und glänzend. Durch Umkrystallisiren des Reduktionsproduktes aus Alkohol erhält man wieder die schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 140—141°.

Sie sind in heissem Wasser löslich. Die Lösung reagirt ganz schwach sauer und färbt sich mit Eisenchlorid intensiv roth.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde analysirt.

1) 0,2263 Grm. Subst., mit Kalk geglüht, gaben 0,1630 Grm. AgBr (0,0694 Grm. Br).

2) 0,3331 Grm. Subst. gaben 0,0845 Grm. H_2O u. 0,4500 Grm. CO_2.

Berechnet für $C_8H_7BrO_5$.			Gefunden. 1.	2.
C_8	= 96	= 36,50 %	—	36,83 %
H_7	= 7	= 2,66 „	—	2,82 „
Br	= 80	= 30,42 „	30,66 %	—
O_5	= 80	= 30,42 „	—	—
	263	100,00		

Diese Zahlen passen anf den Bromkomensäureäther. Um die Identität des gefundenenen Körpers mit diesem Aether darzuthun, wurde versucht, denselben aus Bromkomensäure direkt darzustellen.

Bei 120° getrocknete Bromkomensäure wurde mit etwa drei Theilen absolutem Alkohol übergossen, und unter Erwärmen im Wasserbade längere Zeit trockene Salzsäure eingeleitet. Nach kurzem Stehen schieden sich Nadeln ab. Diese wurden durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und dann aus heissem Wasser rein erhalten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 204°. Durch diesen Schmelzpunkt, durch die Blaufärbung mit Eisenchlorid, die leichte Löslichkeit in heissem Alkohol und Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser wurde der Körper als Oxykomensäureäther[1]) erkannt.

[1]) Reibstein, dies. Journ. [2] **24**, 287.

Es gelingt also auf diesem Wege nicht, den Bromkomensäureäther darzustellen, da schon längeres Einleiten von Salzsäure in die erwärmte alkoholische Lösung der Bromkomensäure genügt, in derselben das Brom durch Hydroxyl zu ersetzen.

Ich versuchte nun den Aether aus dem Silbersalz der Bromkomensäure mit Jodäthyl darzustellen. Die heisse concentrirte wässerige Lösung der Bromkomensäure wurde mit der berechneten Menge salpetersaurem Silber versetzt. Es scheidet sich sofort ein schwacher krystallinischer Niederschlag ab, der sich beim Erkalten bedeutend vermehrt. Er besteht aus feinen glänzenden Nadeln, die sich im Lichte ein wenig schwärzen, ohne jedoch eine weitere Zersetzung zu erleiden.

Die in Salpetersäure gelöste Verbindung wurde mit Salzsäure gefällt.

0,5191 Grm. trockne Substanz gaben 0,2029 Grm. AgCl (0,1527 Grm. Ag):

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	= 29,11 %	29,41 %

0,6746 Grm. lufttrockne Subst. verloren bei 100° 0,0160 Grm. an Gewicht.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O	= 2,42 %	2,37 %

Das Salz hat also die Zusammensetzung:

$$C_5HBrO_2\left\{\begin{matrix}COOAg\\OH\end{matrix}\right. + {}^1/_2\,H_2O.$$

Dieses Salz wurde entwässert und mit Jodäthyl behandelt. Der alkoholische Auszug des Retorteninhalts schied beim Erkalten schöne weisse glänzende Nadeln ab. Sie schmolzen nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 140—141°.

0,2897 Grm. getrocknete Subst. gaben, mit Kalk geglüht, 0,2077 Grm. AgBr = 0,0884 Grm. Br.

	Berechnet.	Gefunden.
Br	= 30,42 %	30,52 %

Die aus der ursprünglichen Bromverbindung durch schweflige Säure erhaltene Substanz ist also identisch mit

Monobromkomensäureäther, und der Körper, woraus sie entstanden, ist ebenfalls eine Bromoxylverbindung, und muss als Bromoxylbromkomensäureäther aufgefasst werden. Die Constitution des Körpers kann demnach durch folgende Formel ausgedrückt worden:

$$C_5 HBrO_2 \begin{cases} COOC_2 H_5 \\ OBr \end{cases} + 2 H_2 O.$$

Man erhält also durch Behandeln der Monoäthermekonsäure mit Brom eine ähnliche Verbindung wie aus der Mekonsäure selbst. Anders verhält sich gegen dieses Reagens die Diäthermekonsäure, sowie der Triäthyläther. Der Versuch sie zu bromiren blieb stets ohne Erfolg. Bei gleicher Behandlung der Diäthersäure trat weder Aufbrausen noch Lösung ein; ebensowenig wird der Triäthyläther durch Brom verändert.

Es scheint demnach, dass das Wasserstoffatom im Radikal der Mekonsäure: $(C_5 HO_2)'''$ nicht oder nur schwer substituirbar ist, und dass die Substitution im Hydroxyl nur dann eintritt, wenn gleichzeitig das eine Wasserstoffatom im Radikal der Komensäure $(C_5 H_2 O_2)''$ vertreten werden kann.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, dass die Mekonsäure eine zweibasische Oxysäure ist, wofür der Triäthyläther und seine Derivate, die Aethylmekon- und Aethylkomensäure den Beweis liefern. Das Hydroxyl der Mekonsäure ist dem Phenolhydroxyl vergleichbar. In Folge dessen ist das von Liebig als neutral bezeichnete Silbersalz analog dem sogenannten basisch salicylsauren Natron zusammengesetzt.

Die in wässeriger Lösung neutral reagirenden, bisher einfach saure Salze genannten Verbindungen sind wahre Neutralsalze der Mekonsäure.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium im November 1882.

Untersuchungen über die Aluminate und basischen Haloïdsalze des Bariums, sowie Notizen über Barythydrat und die Haloïdsalze des Bariums;

von

Dr. Ernst Beckmann.

[Aus d. chem.-pharm. Laborat. d. techn. Hochschule zu Braunschweig.]

III. Verbindungen von Thonerde mit Baryt und Bariumsalzen. [1])

A. Verbindungen mit Chlorbarium.

1. Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium.

a) Aus Chloraluminium und Baryt.

Nachdem die Behandlung von schwefelsaurer Thonerde mit Barythydrat weder zu einer Lösung noch festen Verbindung geführt hatte, worin Thonerde und Baryt zu gleichen Molekülen enthalten waren (vgl. S. 397), ist seiner Zeit zunächst versucht worden, den gewünschten Thonerdemonobaryt mit Hülfe von Chloraluminium zu gewinnen.

Versetzt man aber Barytwasser mit einer, wie früher (S. 390) aus Alaun dargestellten, Chloraluminiumlösung, bis die Flüssigkeit durch Thonerdehydrat bleibend getrübt wird, und kocht das Filtrat im Kolben ein, so scheiden sich krystallinische Krusten ab, in welchen zwar die Bestandtheile von je 1 Mol. Al_2O_3 und 1 Mol. BaO, jedoch vereinigt mit denjenigen von 3 Mol. $BaCl_2$ angetroffen werden.

Ich nenne die entsprechend der Formel

$$Al_2O_3\,BaO\,3BaCl_2 . 6H_2O$$

zusammengesetzte Substanz Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium.

Zwischen Filtrirpapier trocken gepresste Präparate verschiedener Darstellungen gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

53. I. 0,7511 Grm. Substanz gaben 0,7049 Grm. $BaSO_4$ und 0,0790 Grm. Al_2O_3.
0,3420 Grm. Substanz gaben 0,2917 Grm. AgCl.

II. 0,9038 Grm. Substanz gaben 0,8495 Grm. $BaSO_4$ und 0,0954 Grm. Al_2O_3.
0,5872 Grm. Substanz gaben 0,5051 Grm. AgCl.

---

[1]) Vgl. dies. Journ. (2) 26, 385ff.

Berechnet für $Al_2O_3 BaO 3BaCl_2 . 6H_2O$.					Gefunden. I.	II.
Al_2	=	55	=	5,57 %	5,62	5,64
Ba_4	=	548	=	55,47 „	55,19	55,27
O_4	=	64	=	6,48 „	—	—
Cl_6	=	213	=	21,56 „	21,10	21,28
$6H_2O$	=	108	=	10,92 „	—	—
		988		100,00		

Nach dem S. 390 Mitgetheilten muss beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Baryt und Chloraluminium eine bleibende Trübung sich dann einstellen, wenn zu je 4 Molekülen des ersteren über 1 Molekül des letzteren gefügt wird, indem sodann, wie nachfolgende Gleichungen zeigen, eine Zersetzung des zunächst entstandenen Aluminates beginnt:

$$4BaO + Al_2Cl_6 = Al_2O_3 BaO + 3BaCl_2;$$
$$3(Al_2O_3BaO) + Al_2Cl_6 = 4Al_2O_3 + 3BaCl_2.$$

Somit erscheint die Flüssigkeit, welche oben zur Darstellung von Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium gedient hat, nur als eine Auflösung dieser Substanz selbst, wenn man davon absieht, dass die Chloraluminiumlösung von ihrer Darstellung her Chlorkalium und etwas Chlorbarium enthielt.

Die Anwesenheit letztgenannter Salze ist für die Darstellung der Trichlorbariumverbindung ohne jede Bedeutung; denn wie sich ergeben hat, wird die Substanz beim Einkochen ihrer wässerigen Lösung mit unveränderter Zusammensetzung zurückerhalten und lässt sich, wenn überhaupt erforderlich, durch solches Umkrystallisiren reinigen.

Zu den nachfolgenden Versuchen ist ausschliesslich ein in dieser Weise gereinigtes Präparat verwendet worden.

54. 0,7403 Grm. desselben gaben 0,7002 Grm. $BaSO_4$ und 0,0758 Grm. Al_2O_3.

0,5020 Grm. desselben gaben 0,4358 Grm. AgCl.

Gefunden: Al [5,57] 5,47 %; Ba [55,47] 55,61 %; Cl [21,56] 21,48 %.

b) Aus Thonerdedibaryt und Chlorbarium.

Die leichte Abspaltbarkeit von Baryt aus Thonerdedibaryt liess vermuthen, dass auch aus diesem, durch Ein-

wirkung einer genügenden Menge Chlorbarium, Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium entstehen werde.

Beim Einkochen einer Lösung gleicher Mengen Thonerdedibaryt und Chlorbarium[1]) (1 Mol. u. 2 Mol.) wird ersterer unverändert zurückerhalten.

55. 0,6602 Grm. Substanz gaben 0,6162 Grm. $BaSO_4$ und 0,1364 Grm. Al_2O_3.

Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 20,66 %; BaO [61,32] 61,29 %.

Indessen bildet sich wirklich eine aus der Trichlorbariumverbindung bestehende Kruste, wenn man auf 1 Theil (1 Mol.) Thonerdedibaryt 3 Theile (6 Mol.) oder mehr Chlorbarium verwendet.

56. 0,5464 Grm. der erhaltenen Substanz gaben 0,5156 Grm. $BaSO_4$ und 0,0573 Grm. Al_2O_3.

0,3927 Grm. der erhaltenen Substanz gaben 0,3387 Grm. AgCl.

Gefunden: Al [5,57] 5,60 %; Ba [55,47] 55,48 %; Cl [21,56] 21,34 %.

Dieselbe Substanz fällt als ein aus Nädelchen bestehendes Pulver nieder, wenn einer nicht zu verdünnten, kalten oder heissen Thonerdedibarytlösung Chlorbarium in hinreichender Menge zugefügt wird. Ist in der Wärme operirt worden, so scheidet die erkaltende Flüssigkeit an der Gefässwandung wasserklare, stark glänzende, kurze Prismen der Trichlorbariumverbindung ab.

57. Eine Lösung von 5 Grm. Thonerdedibaryt in 85 Grm. Wasser erschien nach Zusatz von 24 Grm. Chlorbarium bei gewöhnlicher Temperatur stark getrübt; durch weitere 6 Grm. dieses Salzes entstand ein reichlicher, aus mikroskopischen, kurzen, meist isolirten Nädelchen bestehender Niederschlag.

0,3995 Grm. desselben gaben 0,3309 Grm. AgCl.

Gefunden: Cl [21,56] 20,49 %.

58. In derselben Menge Thonerdedibarytlösung, wie vorhin, erzeugte das dort zur Verwendung gekommene Gewicht Chlorbarium auch bei Siedhitze eine pulverige Abscheidung (I). Das Filtrat hiervon lieferte während des Erkaltens grössere Kryställchen (II), von welchen nach einigen Stunden etwa 2 Grm. gesammelt werden konnten.

---

[1]) Chlor-, Brom-, Jodbarium sind zu Versuchen stets im wasserhaltigen Zustande verwendet worden.

I. 0,4932 Grm. der pulverigen Abscheidung gaben 0,4655 Grm. $BaSO_4$ und 0,0507 Grm. Al_2O_3.

0,3348 Grm. der pulverigen Abscheidung gaben 0,2882 Grm. AgCl.

II. 0,4757 Grm. Kryställchen gaben 0,4478 Grm. $BaSO_4$ und 0,0506 Grm. Al_2O_3.

0,4897 Grm. Kryställchen gaben 0,4187 Grm. AgCl.

Gefunden: I. Al [5,57] 5,49 %; Ba [55,47] 55,50 %; Cl [21,56] 21,30 %.
„ II. Al [5,57] 5,68 %; Ba [55,47] 55,35 %; Cl [21,56] 21,15 %.

59. Die obigen Mengen Thonerdedibaryt und Chlorbarium gaben mit 150 Grm. Wasser eine klare Lösung, welche, auf 65 Grm. eingekocht, feste Substanz abzuscheiden begann. Von der durch weiteres Concentriren erhaltenen krystallinischen Kruste gaben:

0,5660 Grm. 0,5847 Grm. $BaSO_4$ und 0,0597 Grm. Al_2O_3.
0,5899 „ 0,5097 „ AgCl.

Gefunden: Al [5,57] 5,63 %; Ba [55,47] 55,53 %; Cl [21,56] 21,38 %.

Während eine kochende wässerige Lösung der Trichlorbariumverbindung erst bei einer Concentration 1 = 3,5 (vgl. folg. S.) die gelöste Substanz abzuscheiden beginnt, erfolgt nach obigen Versuchen die Abscheidung der Trichlorbariumverbindung auch bei Gegenwart von ziemlich viel Wasser, wenn dasselbe durch Chlorbarium in eine concentrirte Lösung dieses Salzes verwandelt wird.

c) Aus Thonerdemonobaryt und Chlorbarium.

Auch aus einer mässig verdünnten Lösung von Thonerdemonobaryt fällt beim Sättigen mit Chlorbarium die Trichlorbariumverbindung nieder.

60. 16 Grm. einer Lösung aus 2 Grm. in Kohlensäure geglühtem Thonerdedibaryt lieferten auf Zusatz von 6 Grm. Chlorbarium einen aus zarten Prismen bestehenden Niederschlag.

0,2985 Grm. desselben gaben 0,2772 Grm. $BaSO_4$ und 0,0302 Grm. Al_2O_3.

0,1790 Grm. desselben gaben 0,1494 Grm. AgCl.

Gefunden: Al [5,57] 5,40 %; Ba [55,47] 54,60 %; Cl [21,56] 20,65 %.

Endlich scheidet sich die Trichlorbariumverbindung ebenso aus ihrer eigenen Lösung durch Zusatz von Chlorbarium ab.

61. Eine Lösung von 5 Grm. Trichlorbariumverbindung in 55 Grm. Wasser wurde durch 12 Grm. Chlorbarium schwach getrübt, durch weitere 8 Grm. stark gefällt.

0,4033 Grm. des Niederschlages gaben 0,3316 Grm. AgCl.

Gefunden: Cl [21,56] 20,34 %.

Herr Dr. Fock theilt mir über Kryställchen von Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium, welche sich (bei Versuch 58) in einer erkaltenden Flüssigkeit gebildet hatten, Folgendes mit:

„Mikroskopische Krystalle, welche nach ihrem optischen Verhalten dem rhombischen System angehören; tafelförmig nach (100) $\infty \overline{P} \infty$, begrenzt von einem stumpfen Prisma und an dem einen, stets allein ausgebildeten Ende von einem Doma 0,11 (Winkel $011:0\bar{1}1 = 75^0$).“

Die Kryställchen sind glasglänzend, hart und spröde. Gegen Wasser verhält sich die Verbindung ganz ähnlich wie Thonerdedibaryt. Ihr nur schwach salzig schmeckendes Pulver löst sich kaum in kaltem, aber bereits in der sechsfachen Menge kochendem Wasser binnen Kurzem etwas trübe auf. Beim Einkochen der Lösung kleinerer Mengen (5—10 Grm.) des Salzes beginnt die Abscheidung desselben erst, wenn bis auf das $3^1/_2$fache seines Gewichtes concentrirt ist. Während des Erkaltens krystallisirt noch eine geringe Menge Substanz aus; dann bleibt die Lösung lange unverändert. Erhitzt man dieselbe aber in einem geschlossenen Rohr durch siedendes Wasser, so beginnt alsbald die Abscheidung mikroskopischer Kryställchen, welche schon nach einer halben Stunde die Flüssigkeit zur Hälfte erfüllen und sich bei der Analyse als unveränderte Trichlorbariumverbindung ausweisen.

62. 0,1070 Grm. Substanz gaben 0,0920 Grm. AgCl.
0,1207 „ „ „ 0,0139 „ H_2O.

Gefunden: Cl [21,56] 21,27 %; H_2O [10,92] 11,52 %.

Wie Thonerdedibaryt, so kann also auch die in Rede stehende Verbindung aus der concentrirten Lösung durch blosses Erhitzen zur Abscheidung gebracht werden.

Alkohol fällt die Trichlorbariumverbindung in der Hitze aus ihrer wässerigen Lösung unverändert in Form eines aus undeutlichen Kryställchen bestehenden Niederschlages.

63. Von dem in einer Lösung 1 = 20 durch die vierfache Menge Alkohol entstandenen Niederschlage gaben:

0,4788 Grm. 0,4507 Grm. $BaSO_4$ und 0,0479 Grm. Al_2O_3.

Gefunden: Al [5,57] 5,34 %; Ba [55,47] 55,35 %.

Der Barytgehalt einer Lösung der Trichlorbariumverbindung lässt sich annähernd titrimetrisch feststellen (S. 396).

64. I. 1,2325 Grm. Substanz erforderten zur Neutralisation 25,3 Ccm. $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure,

II. 2,4612 Grm. Substanz erforderten zur Neutralisation 49,8 Ccm. $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure,

entsprechend BaO [15,81] I. 16,14 %; II. 15,48 %.

Beim Einkochen gelöster Trichlorbariumverbindung mit ihrem doppelten Gewicht Barythydrat (1 Mol. mit 6,3 Mol.) wird Thonerdedibaryt abgeschieden.

65. 0,6195 Grm. der gewonnenen Krystalle gaben 0,5801 Grm. $BaSO_4$ und 0,1273 Grm. Al_2O_3.

Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 20,55 %; BaO [61,32] 61,49 %.

Nimmt man an, dass bei der Einwirkung von Chlorbarium auf Thonerdedibaryt 1 BaO des letzteren durch 1 $BaCl_2$ ersetzt wird, so erscheint die Trichlorbariumverbindung als eine Vereinigung von 1 Mol. wasserfreiem Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium (S.480), 2 Mol. wasserfreiem Chlorbarium und 6 Mol. Wasser = $Al_2O_3BaOBaCl_2.2BaCl_2.6H_2O$. Sonderbarer Weise genügt der Wassergehalt der Substanz gerade, um das gesammte darin angenommene wasserfreie Chlorbarium in das gewöhnliche wasserhaltige Salz überzuführen, wodurch man zu der Annahme verleitet werden könnte, dass hier $Al_2O_3BaOBaCl_2$ und $BaCl_2$ in Verbindung mit der gleichen Anzahl von Wassermolekülen zusammenkrystallisirt seien, entsprechend der Formel

$$Al_2O_3BaOBaCl_2 . 2H_2O + 2(BaCl_2 . 2H_2O).$$

Das Verhalten der Substanz in der Hitze (vgl. Tab. II, D, S. 498) zeigt aber, dass darin wasserhaltiges Chlor-

barium als solches nicht angenommen werden darf; denn während in trockener Luft letzteres schon bei gewöhnlicher Temperatur (s. weiter unten) viel Wasser verliert, giebt davon die Trichlorbariumverbindung bei 140° noch nichts ab.

Von 155° an entweicht aus dieser Substanz das Wasser unter denselben Erscheinungen wie bei den bisher besprochenen Aluminaten. Jede successive Erhöhung der Temperatur hat eine Herabminderung des Wassergehaltes um ein Bestimmtes zur Folge; das Gewicht bleibt aber für kein grösseres Temperaturintervall constant. Das letzte Mol. Wasser wird bei 260° noch fast vollständig zurückgehalten.

Grössere Partikeln der Trichlorbariumverbindung decrepitiren nur bei raschem Erhitzen; wird die Temperatur langsam gesteigert, so behält die Substanz ihre Form wesentlich bei; auch über dem Gebläse findet ein Zusammenschmelzen nicht statt.

Kohlensäure fällt aus der wässerigen Lösung der Trichlorbariumverbindung mikroskopische Krystallnädelchen. Die darüber stehende Flüssigkeit enthält nur Chlorbarium.

Auf die feste Verbindung wirken in der Glühhitze Kohlensäure, Luft und Wasserstoff kaum ein.

2. Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium.

a) Aus Thonerdedibaryt.

Wenn auf eine Lösung von Thonerdedibaryt etwas weniger als die zur Entstehung der Trichlorbariumverbindung erforderliche Menge Chlorbarium wirkt, so bildet sich Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium.

Nicht allein von dem gegenseitigen Verhältniss der in Reaction gebrachten festen Substanzen, sondern auch von der Menge des verwendeten Wassers ist es abhängig, ob Tri- oder Monochlorbariumverbindung erhalten wird. Eine nur Trichlorbariumverbindung abscheidende Flüssigkeit kann durch wenig Wasser in eine solche verwandelt werden, aus welcher nur Monochlorbariumverbindung krystallisirt. So liefert eine durch Einkochen auf 200 Grm. gebrachte wässerige Auf-

lösung von 10 Grm. Thonerdedibaryt und 40 Grm. Chlorbarium beim Erkalten eine Krystallisation der Trichlorbariumverbindung; hat man aber nur bis auf 225 Grm. concentrirt, so besteht die sich bildende krystallinische Abscheidung fast nur aus Monochlorbariumverbindung (vgl. Versuche **66** u. **70**).

Eine zwischen der Tri- und Monochlorbariumverbindung stehende Substanz, etwa mit den Bestandtheilen von 2 Mol. Chlorbarium im Molekül, existirt wie es scheint nicht. Bringt man die obige Salzlösung auf z. B. 215 Grm., so scheidet sich beim Erkalten zunächst Trichlorbariumverbindung in rhombischen Prismen ab; sobald aber in Folge der Bildung dieser Substanz die Concentration der Chlorbariumlösung unter eine bestimmte Grenze herabgedrückt ist, entstehen kleine Wärzchen der Monochlorbariumverbindung. Dass die so gewonnenen und unter möglichster Vermeidung von Verlusten isolirten Krystallisationen Gemenge nur dieser beiden Substanzen sind, ist sowohl durch die Analysen, als auch die, von Herrn Dr. Fock freundlichst ausgeführten, mikroskopischen Untersuchungen erwiesen worden.

Lösungen von 10 Grm. Thonerdedibaryt und 40 Grm. Chlorbarium in 300 Grm. Wasser lieferten nach dem Einkochen auf das unten angegebene Gewicht beim Erkalten Krystallisationen, deren Analyse zu nachfolgenden Zahlen führte.

66.	Gewicht 200 Grm.	0,4303	Grm. Subst.	gaben	0,4022	Grm.	$BaSO_4$
				und	0,0472	„	Al_2O_3.
		0,4837	„ „	gaben	0,4055	„	AgCl.
67.	„ 210 „	0,7332	„ „	„	0,6733	„	$BaSO_4$
				und	0,0809	„	Al_2O_3.
		0,5678	„ „	gaben	0,4603	„	AgCl.
68.	„ 215 „	0,5805	„ „	„	0,4850	„	$BaSO_4$
				und	0,0765	„	Al_2O_3.
		0,3980	„ „	gaben	0,2567	„	AgCl.
69.	„ 220 „	0,4797	„ „	„	0,3800	„	$BaSO_4$
				und	0,0675	„	Al_2O_3.
		0,3960	„ „	gaben	0,2275	„	AgCl.
70.	„ 225 „	0,4115	„ „	„	0,2947	„	$BaSO_4$
				und	0,0645	„	Al_2O_3.
		0,3310	„ „	gaben	0,1430	„	AgCl.

71. Gewicht 250 Grm. 0,3633 Grm. Subst. gaben 0,2543 Grm. $BaSO_4$
und 0,0580 „ Al_2O_3.
0,3062 „ „ gaben 0,1223 „ AgCl.

Diese sämmtlichen Werthe lassen sich auf Mischungen von Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium mit dem Präparat **71**, d. i. Monochlorbariumverbindung, beziehen.

Berechnung

				Berechnet.	Gefunden.
zu **66.**	94,70 $Al_2O_3BaO3BaCl_2 . 6H_2O$		Al	5,72 %	5,86 %
	5,30	Präp. 71	Ba	54,71 „	54,96 „
			Cl	20,94 „	20,74 „
„ **67.**	88,43 „		Al	5,91 „	5,89 „
	11,60	„	Ba	53,81 „	53,99 „
			Cl	20,21 „	20,05 „
„ **68.**	53,90 „		Al	6,93 „	7,04 „
	46,10	„	Ba	48,87 „	49,13 „
			Cl	16,17 „	15,96 „
„ **69.**	37,47 „		Al	7,42 „	7,51 „
	62,53	„	Ba	46,52 „	46,58 „
			Cl	14,26 „	14,21 „
„ **70.**	6,78 „		Al	8,32 „	8,37 „
	93,22	„	Ba	42,13 „	42,11 „
			Cl	10,67 „	10,69 „
„ **71.**	0,00 „		Al	—	8,52 „
	100,00	„	Ba	—	41,16 „
			Cl	—	9,88 „

Herr Dr. Fock theilt mir über einige Präparate das Folgende mit:

Zu **66.** „Krystalle, welche mit Sicherheit dem Präparat **71** zuzuschreiben wären, wurden nicht beobachtet; doch können unter den undeutlich ausgebildeten sich wohl solche vorfinden."

Zu **69.** „Auch unter dem Mikroskop als Gemenge von **66** u. **71** zu erkennen; die grösseren Körnchen entsprechen meist **71.**"

Aus Thonerdedibaryt erhaltene Monochlorbariumverbindung ist nur annähernd entsprechend der Formel

$$Al_2O_3BaOBaCl_2 . 11H_2O$$

zusammengesetzt. Besonders ist die Menge des vorhandenen Chlors, dem Barium gegenüber, stets zu gering.

72. In der mit etwas Wasser versetzten Mutterlauge von der Trichlorbariumverbindung (Präparat **56**) bildeten sich isolirte Kryställchen.

0,5477 Grm. derselben gaben 0,3847 Grm. $BaSO_4$ und 0,0830 Grm. Al_2O_3.

0,3693 Grm. derselben gaben 0,1458 Grm. AgCl.

73. Eine Lösung von 10 Grm. Thonerdedibaryt und 30 Grm. Chlorbarium in 170 Grm. Wasser schied 9,2 Grm. Krystallkruste ab.

0,4998 Grm. davon gaben 0,3477 Grm. $BaSO_4$ und 0,0765 Grm. Al_2O_3.

0,2944 Grm. davon gaben 0,1143 Grm. AgCl.

Berechnet für $Al_2O_3 BaO BaCl_2 . 11 H_2O$.

Al_2	= 55	= 8,31 %	
Ba_2	= 274	= 41,39 „	
O_4	= 64	= 9,67 „	
Cl_2	= 71	= 10,72 „	
$11 H_2O$	= 198	= 29,91 „	
	662	100,00	

Gefunden.

	71.	72.	73.
Al	8,52 % = 2,07 At.	8,09 % = 1,95 At.	8,17 % = 1,99 At.
Ba	41,16 „ = 2,00 „	41,30 „ = 2,00 „	40,90 „ = 2,00 „
Cl	9,88 „ = 1,85 „	9,77 „ = 1,83 „	9,60 „ = 1,81 „

Herr Dr. Fock bezeichnet Präparat 72 als „Kryställchen, identisch in der Form mit Präparat 71, nur mehr dick-tafelförmig und trübe, daher optisch nicht zu bestimmen."

b) Aus Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium.

Da der zu geringe Chlorgehalt in obigen Präparaten muthmasslich durch den bei ihrer Bildung freiwerdenden Baryt veranlasst war, so ist versucht worden, eine reinere Substanz aus der Trichlorbariumverbindung durch Einwirkung von Wasser zu gewinnen.

Nach dem weiter oben Mitgetheilten liefert eine genügend concentrirte Lösung der Trichlorbariumverbindung in der Hitze Krystallisationen des unveränderten Salzes.

Ueberlässt man aber die bis zur beginnenden Salzabscheidung eingekochte und nach dem Erkalten filtrirte Lösung sich selbst, so bringt nach einiger Zeit, analog wie bei der Thonerdedibarytlösung (vgl. S. 408), das Wasser seinen zersetzenden Einfluss zur Geltung. und unter Abspaltung von 2 Mol. Chlorbarium scheidet sich krystallinisches Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium aus. Die Präparate, welche aus solchen, überschüssiges Chlorbarium — aber keinen freien Baryt — enthaltenden Lösungen gewonnen worden sind, be-

sitzen Barium und Chlor im richtigen gegenseitigen Verhältniss, indessen relativ zu viel Thonerde.

74. 0,2303 Grm. Substanz gaben 0,1620 Grm. $BaSO_4$ und 0,0395 Grm. Al_2O_3.

0,1563 Grm. Substanz gaben 0,0658 Grm. AgCl.

Gefunden: Al [8,31] 9,16 % = 2,21 At.; Ba [41,39] 41,36 % = 2 At.;
Cl [10,72] 10,41 „ = 1,94 „ .

Verdünntere Lösungen der Trichlorbariumverbindung (1 = 12) trüben sich nach einigen Stunden in Folge der Abscheidung einer gelatinös-schleimigen, thonerdereichen Substanz (vgl. Versuch 81), welche auch den zu hohen Thonerdegehalt des vorigen Präparates veranlasst haben dürfte. Nach längerer Zeit entstehen ausserdem glasglänzende, wasserhelle, leicht isolirbare Kryställchen der Monochlorbariumverbindung. Dieselben stimmen bezüglich ihrer Zusammensetzung mit den aus Thonerdedibaryt — bei Gegenwart freien Baryts — gewonnenen Präparaten überein.

75. Aus einer, 5 Grm. Trichlorbariumverbindung enthaltenden, 60 Grm. betragenden Lösung hatten sich nach sechs Wochen 1,2 Grm. Kryställchen abgeschieden.

0,3367 Grm. derselb. gab. 0,2349 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0526 Grm. Al_2O_3.

0,3097 Grm. derselben gaben 0,1204 Grm. AgCl.

Gefunden: Al [8,31] 8,34 % = 2,03 At.; Ba [41,39] 41,02 % = 2 At.;
Cl [10,72] 9,62 „ = 1,81 „ .

Die Abscheidung der Monochlorbariumverbindung wird durch Baryt, und zwar zunehmend mit dessen Menge beschleunigt.

In der aus Thonerdedibaryt und Chlorbarium bereiteten wässerigen Lösung, welche das Präparat 71 lieferte, begann die Krystallisation bald nach dem Erkalten.

76. Dagegen blieb eine mit Hülfe von 39,6 Grm. Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium und 50,7 Grm. Chlorbarium dargestellte Lösung, welche von der vorhergehenden nur durch den Gehalt einer gleichen Anzahl Thonerde- und Barytmoleküle unterschieden war, 30 Stdn. hindurch vollkommen unverändert. Nach acht Tagen betrug die Abscheidung 20 Grm. und bestand:

I. aus einer verworren-krystallinischen, durchscheinenden Kruste,
II. aus weissen Warzen, welche, später entstanden, dieselbe stellenweise bedeckten.

0,3687 Grm. der Abscheidung	I	lieferten	0,2589	Grm.	$BaSO_4$ und
			0,0595	„	Al_2O_3.
0,4298 „ „ „	I	„	0,1850	„	AgCl.
0,2315 „ „ „	II	„	0,1635	„	$BaSO_4$ und
			0,0390	„	Al_2O_3.
0,2685 „ „ „	II	„	0,1150	„	AgCl.

Gefunden: I. Al [8,31] 8,62 % = 2,08 At.; Ba [41,39] 41,29 % = 2 At.;
Cl [10,72] 10,65 % = 1,99 At.

„ II. Al [8,31] 9,00 % = 2,16 At.; Ba [41,39] 41,53 % = 2 At.;
Cl [10,72] 10,60 % = 1,97 At.

77. Je 100 Grm. der nach den Angaben des vorigen Versuchs bereiteten Lösung wurden mit 0, 0,6, 1,2, 2,4 Grm. Barythydrat versetzt; die Krystallisation
begann nach bezw. 36, 6, 3, $^3/_4$ Stunden. Nach 14 Tagen waren alle Abscheidungen gleich beträchtlich.

Bei Verwendung von 2,4 Grm. Barythydrat enthielt die Lösung auf je 1 Mol. Al_2O_3 fast genau 2 Mol. BaO (wie die Flüssigkeit, aus welcher Präparat 71 resultirte). Von den abgeschiedenen, mikroskopischen, manchmal regelmässig-sechseckigen Täfelchen gaben 0,1828 Grm. 0,0735 Grm. AgCl.

Gefunden: Cl [10,72] 9,95 %.

c) Aus Thonerdemonobaryt.

Der geeignet concentrirte wässerige Auszug von in Kohlensäure geglühtem Thonerdedibaryt giebt, wie nach den Angaben unter *b*) vorauszusehen war, beim Behandeln mit nicht zu viel Chlorbarium Präparate, welche Chlor und Barium im richtigen gegenseitigen Verhältniss, aber etwas zu viel Aluminium enthalten.

78. 0,3110 Grm. Subst. lieferten 0,2190 Grm. $BaSO_4$ und 0,0528 Grm. Al_2O_3.

0,2810 Grm. Substanz lieferten 0,1199 Grm. AgCl.

Gefunden: Al [8,31] 8,98 % = 2,17 At.; Ba [41,39] 41,41 % = 2 At.;
Cl [10,72] 10,56 % = 1,97 At.

Ebenso wie Thonerdemonobaryt, lässt sich, den beschriebenen Versuchen zufolge, auch dessen Monochlorbariumverbindung schwierig ganz rein erhalten. Uebrigens ist die reine Substanz unzweifelhaft entsprechend der Formel $Al_2O_3BaOBaCl_2 . 11H_2O$ zusammengesetzt.

Die Kryställchen von Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium sind nach den Mittheilungen des Herrn Dr. **Fock** über das Präparat 71: „mikroskopische, anscheinend hexagonale Tafeln mit einer Pyramide als Randfläche; die optische Untersuchung zeigt, dass es rhombische Combinationen sind, abgeleitet von einem Prisma von sehr nahe 60°; nach diesem Prisma kommen auch Zwillinge vor.“

Von Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium unterscheidet sich die Monochlorbariumverbindung, ausser in der Form, durch Fettglanz und geringere Härte.

Sie ist fast geschmacklos und löst sich in kaltem Wasser nur äusserst langsam, giebt aber schon mit der doppelten Menge siedendem Wasser alsbald eine trübe Lösung.

Erhitzen der Substanz, selbst über dem Gebläse, bringt keine sichtliche Veränderung hervor.

Von den 11 Mol. Wasser werden (vgl. Tab. II, E, S. 499) bei 110° nur etwa 3 Moleküle zurückgehalten. Successives Erhitzen auf 160° und 250° reducirt den Wassergehalt auf ungefähr 2 und 1 Moleküle. Für grössere Temperaturdifferenzen zeigt sich auch hier nirgends eine Constanz des Gewichtes.

Was bezüglich des Verhaltens der Trichlorbariumverbindung gegen Kohlensäure, Luft und Wasserstoff gesagt ist, gilt auch für die Monochlorbariumverbindung.

Präparate, welche auf je 1 Mol. Al_2O_3 über 1 Mol. BaO enthalten, nehmen beim Glühen in Kohlensäure kaum mehr als eine diesem Ueberschuss äquivalente Menge des Gases auf.

79. 0,3690 Grm. des mit Kohlensäure behandelten Glührückstandes von Präparat 73 gaben 0,0053 Grm. CO_2.

Zusammensetzung der Substanz:

Al_2O_3	22,06 %	=	1	Mol.
BaO	36,00 „	=	1,10	„
$BaCl_2$	40,51 „	=	0,91	„
CO_2	1,43 „	=	0,15	„
	100,00			

3. Chlorärmere Aluminate.

a) Aus Thonerdedibaryt.

Fügt man zu Thonerdedibarytlösungen von geeigneter Concentration weniger Chlorbarium, als zur Entstehung der Monochlorbariumverbindung erforderlich ist, so bilden sich im Aussehen mit letzterer fast übereinstimmende Abscheidungen chlorärmerer Substanzen.

In denselben ist, soweit sie analysirt sind, das Verhältniss von 2 Al : 2Ba annähernd erhalten.

80. Aus 100 Grm. einer Lösung, welche 10 Grm. (1 Mol.) Thonerdedibaryt und 5 Grm. (1 Mol.) Chlorbarium enthielt, wurde bei 12stündigem Stehen eine wie folgt zusammengesetzte Krystallisation gewonnen:

I. 0,3334 Grm. Substanz gaben 0,2305 Grm. $BaSO_4$ und
0,0537 „ Al_2O_3.
0,2345 „ „ „ 0,0672 „ AgCl.

Die Mutterlauge von I. schied, nach dem Einkochen auf 30 Grm., weitere krystallinische Substanz ab.

II. 0,1292 Grm. derselben gaben 0,0874 Grm. $BaSO_4$ und
0,0206 „ Al_2O_3.
0,0906 „ „ „ 0,0282 „ AgCl.

Gefunden.

	I.		II.	
Al	8,60 %	= 2,11 At.	8,51 %	= 2,13 At.
Ba	40,65 „	= 2,00 „	39,78 „	= 2,00 „
Cl	7,09 „	= 1,35 „	7,70 „	= 1,50 „

b) Aus Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium.

Eine wässerige Lösung der Monochlorbariumverbindung (1 = 10) trübt sich bei mehrstündigem Stehen. Die durch längeres Erwärmen auf 40° pulverig werdende Abscheidung ist arm an Barium und besonders an Chlor.

81. Die Lösung von 4 Grm. Monochlorbariumverbindung lieferte in acht Tagen 0,4 Grm. aus mikroskopischen Körnchen bestehende Substanz.

0,1690 Grm. derselben gaben 0,0380 Grm. $BaSO_4$ und
0,0836 „ Al_2O_3.
0,0866 „ „ „ 0,0054 „ AgCl.

Gefunden: Al 26,41 % = 20,00 At.; Ba 13,22 % = 2 At.;
Cl 1,54 „ = 0,90 „ .

Aus den bei der Darstellung von chlorhaltigen Bariumaluminaten gemachten Beobachtungen geht hervor, dass sich die verwendeten Agentien in ihrer Wirkung bald unterstützen, bald schwächen; wenn von dem Wassergehalte der Aluminate abgesehen wird, erkennt man ein Bestreben:

1) des Wassers (bei niederer Temperatur), durch Abspaltung von Chlorbarium und Baryt thonerdereichere Abscheidungen zu bilden,

2) des Baryts, die Abspaltung des Chlorbariums zu befördern,

3) des Chlorbariums, den Baryt bis auf 1 Molekül zu verdrängen,

4) des Baryts und des Chlorbariums, den Einfluss des Wassers zu beseitigen und weiterhin — durch Addition — thonerdeärmere Verbindungen zu erzeugen.

B. Verbindungen mit Brombarium.

1. Thonerdemonobaryt-Monobrombarium.

Einen dem Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium entsprechenden Körper mit Hülfe von Brombarium darzustellen, gelingt nicht. Selbst wenn man sehr grosse Mengen des letzteren auf concentrirte Lösungen von Thonerdedi- oder -monobaryt wirken lässt, bildet sich immer nur Thonerdemonobaryt-Monobrombarium. Dasselbe stimmt mit der bezüglichen chlorhaltigen Substanz im Aussehen überein und ist ihr analog zusammengesetzt.

Während des Einkochens einer Lösung von Thonerdedibaryt und seiner doppelten Menge Brombarium (1 Mol. u. 3 Mol.) krystallisirt reiner Thonerdedibaryt aus (vgl. Vers. 55).

82. Bei Verwendung von 20 Grm. Thonerdedibaryt und 40 Grm. Brombarium begann die Abscheidung nach dem Concentriren auf 165 Grm.

0,5070 Grm. der zunächst auskrystallisirten Substanz gaben 0,4675 Grm. $BaSO_4$ und 0,1055 Grm. Al_2O_3.

Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 20,81 %; BaO [61,32] 60,55 %.

Aus einer Lösung von 1 Theil Thonerdedibaryt und 4 Theilen Brombarium (1 Mol. u. 6 Mol.) fällt dagegen beim

Einkochen krystallinisches Pulver nieder, welches wohl als ein Gemisch von Monobrombariumverbindung mit basischem Brombarium (s. dieses weiter unten) betrachtet werden muss.

83. Bei Verwendung von 10 Grm. Thonerdedibaryt und 40 Grm. Brombarium begann die Abscheidung nach dem Concentriren auf 80 Grm. Aus der bis 60 Grm. eingeengten Flüssigkeit konnten 8,4 Grm. Substanz gesammelt werden.

1,0114 Grm. der letzteren gaben 0,7727 Grm. $BaSO_4$ und
0,0898 „ Al_2O_3.
0,4010 „ „ „ „ 0,2430 „ AgBr.

Gef.: Al 4,74 % = 1,05 At.; Ba 44,92 % = 2 At.; Br 25,79 % = 1,96 At.

Man sieht, dass der Neigung des Thonerdedibaryts, aus siedender Lösung sich unverändert abzuscheiden, durch die Massenwirkung des Brombariums gesteuert wird.

Die Abscheidung von Thonerdedibaryt aus der obigen bromärmeren Flüssigkeit (82) hört bei Unterbrechung des Siedens sofort auf, und alsbald entstehen Kryställchen der Monobrombariumverbindung.

84. Eine Lösung von 20 Grm. Thonerdedibaryt und 40 Grm. Brombarium lieferte nach dem Concentriren auf 200 Grm. in zwölf Stunden 15 Grm. der nachstehend analysirten Krystalle.

0,3335 Grm. derselben gaben 0,2110 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0482 Grm. Al_2O_3.
0,3597 „ „ „ 0,1712 „ AgBr.

Nach geeignetem Concentriren bildet sich auch in der erwähnten brombariumreicheren Lösung (83) beim Erkalten eine nur aus Monobrombariumverbindung bestehende Krystallisation.

85. Aus 200 Grm. einer Lösung, welche 20 Grm. Thonerdedibaryt und 80 Grm. Brombarium enthielt, wurden davon 15 Grm. gewonnen.

0,5860 Grm. Subst. gaben 0,3690 Grm. $BaSO_4$ und 0,0845 Grm. Al_2O_3.
0,6200 „ „ „ 0,3040 „ AgBr.

Berechnet für $Al_2O_3BaOBaBr_2.11H_2O$.			Gefunden. 84.	85.
Al_2	55	7,32 %	7,72 % = 2,07 At.	7,70 % = 2,07 At.
Ba_2	274	36,49 „	37,20 „ = 2,00 „	37,02 „ = 2,00 „
O_4	64	8,52 „	—	—
Br_2	160	21,30 „	20,25 „ = 1,86 „	20,86 „ = 1,93 „
$11H_2O$	198	26,37 „	—	—
	751	100,00		

Der beim Entstehen von Monobrombariumverbindung aus Thonerdedibaryt nothwendig freiwerdende Baryt wird aus der Mutterlauge durch Zusatz von Alkohol, worin Brombarium löslich ist, nicht als Barythydrat (vgl. dieses), sondern in Verbindung mit Brombarium als basisches Brombarium (s. auch dieses) zugleich mit geringen Mengen bromhaltiger Aluminate (vgl. Versuch 90) gefällt.

86. 0,5427 Grm. eines solchen Niederschlages gaben 0,4207 Grm. $BaSO_4$ und 0,0180 Grm. Al_2O_3.

0,4783 Grm. desselben Niederschlages gaben 0,2710 Grm. AgBr.

87. 0,8612 Grm. einer anderen Fällung gaben 0,6246 Grm. $BaSO_4$ und 0,0425 „ Al_2O_3.

0,6115 „ derselben „ gaben 0,3444 „ AgBr.

Gef.: 86. Al 1,77 % = 0,37 At.; Ba 45,58 % = 2 At.; Br 24,11 % = 1,81 At.
87. Al 2,63 „ = 0,62 „ ; Ba 42,64 „ = 2 „ ; Br 23,97 „ = 1,93 „ .

Versucht man, kalte concentrirte Lösungen von Thonerdedi- oder -monobaryt mit Brombarium zu sättigen, so wird immer nur Monobrombariumverbindung, und zwar in Form mikroskopischer, sechsseitiger Täfelchen abgeschieden.

Auf diese Weise können Präparate erhalten werden, deren Zusammensetzung fast genau der oben mitgetheilten Formel entspricht.

88. 14 Grm. Thonerdedibarytlösung (1 = 8) wurden mit 10 Grm. Brombarium versetzt. Bereits 2 Grm. des letzteren bewirkten geringe Abscheidung.

0,2815 Grm. der Fällung gaben 0,1757 Grm. $BaSO_4$ und
0,0412 „ Al_2O_3.
0,2202 „ „ „ „ 0,1037 „ AgBr.

89. Die 16 Grm. betragende wässerige Lösung aus 2 Grm. in Kohlensäure geglühtem Thonerdedibaryt wurde versetzt:

I. mit 8 Grm. Brombarium:
0,1317 Grm. der Fällung gaben 0,0815 Grm. $BaSO_4$ und
0,0188 „ Al_2O_3.
0,1216 „ „ „ „ 0,0607 „ AgBr.

II. mit 12 Grm. Brombarium:
0,2802 Grm. der Fällung gaben 0,1745 „ $BaSO_4$ und
0,0402 „ Al_2O_3.
0,2961 „ „ „ „ 0,1491 „ AgBr.

Gefunden: 88. Al [7,32] 7,81 % = 2,12 At.; Ba [36,49] 36,70 % = 2 At.;
Br [21,30] 20,04 % = 1,87 At.

Gef.: **89.** I. Al [7,32] 7,62 % = 2,08 At.; Ba [36,49] 36,39 % = 2 At.;
Br [21,30] 21,24 % = 2 At.
II. Al [7,32] 7,66 % = 2,09 At.; Ba [36,49] 36,62 % = 2 At.;
Br [21,30] 21,43 % = 2,01 At.

Herr Dr. Fock theilt mir über die Krystalle von Thonerdemonobaryt-Monobrombarium (Präp. 84) Folgendes mit:

„Die Krystallform ist völlig übereinstimmend mit derjenigen von Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium, nur sind die Individuen grösser und häufiger zu Zwillingen und Drillingen verbunden. Hiernach dürften die chlorhaltige und die bromhaltige Substanz wohl gleichen Gehalt an Krystallwasser haben."

Beide Körper besitzen Fettglanz, geringe Härte, stimmen bezüglich des Geschmackes, der Löslichkeit in Wasser, sowie auch darin überein, dass selbst lebhaftes Glühen dieselben nicht auffallend verändert.

Successives Erhitzen auf verschiedene Temperaturen (vgl. Tabelle II, F, S. 500) führt bei der bromhaltigen Substanz zu ganz ähnlichen Resultaten, wie bei der correspondirenden chlorhaltigen, — ein Beweis, dass hier und dort das Wasser in analoger Weise gebunden ist.

Was über die Einwirkung von Kohlensäure, Luft und Wasserstoff auf die Monochlorbariumverbindung gesagt ist, trifft auch für die bromhaltige Substanz zu.

2. Bromärmere Aluminate.

a) Aus Thonerdemonobaryt.

Alkohol fällt aus einer mit viel Brombarium versetzten Lösung von Thonerdemonobaryt gallertartige, mit mikroskopischen Nädelchen vermischte Substanz, welche weniger Brom enthält als die Monobrombariumverbindung.

90. 20 Grm. Lösung aus 2 Grm. in Kohlensäure geglühtem Thonerdedibaryt, 7 Grm. Brombarium und 90 Grm. Alkohol lieferten 1,6 Grm. Abscheidung.

0,4013 Grm. derselben gaben 0,2627 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0655 Grm. Al_2O_3.
0,2895 „ „ „ 0,0928 „ AgBr.

Gefunden: Al 8,71 % = 2,26 At.; Ba 38,49 % = 2 At.;
Br 13,64 „ = 1,22 „ .

b) Aus Thonerdemonobaryt-Monobrombarium.

Die wässerige Lösung der Monobrombariumverbindung (1 = 10) bleibt, sich selbst überlassen, vollkommen klar. Kocht man sie auf die Hälfte ein, so scheiden sich nach einiger Zeit wasserhelle, zu Rosetten gruppirte Nädelchen aus, welche auf je 2 At. Al wohl noch annähernd 2 At. Ba, aber weniger Brom als die angewandte Substanz enthalten.

91. 4 Grm. Substanz lieferten 1 Grm. der Nädelchen.

Analyse der Producte zweier Darstellungen:

I. 0,1062 Grm. Subst. gaben 0,0660 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0165 Grm. Al_2O_3.
0,1650 „ „ „ 0,0666 „ AgBr.
II. 0,1935 „ „ „ 0,1230 „ $BaSO_4$ „ 0,0285 „ „ .
0,1310 „ „ „ 0,0535 „ AgBr.

Gefunden: I. Al 8,30 % = 2,26 At.; Ba 36,54 % = 2 At.;
Br 17,18 „ = 1,61 „ .
II. Al 7,87 „ = 2,10 „ ; Ba 37,38 „ = 2 „ ;
Br 17,38 „ = 1,59 „ .

Hiernach widersteht Thonerdemonobaryt-Monobrombarium der zersetzenden Einwirkung von Wasser mehr, als die analog zusammengesetzte chlorhaltige Substanz.

C. Verbindungen mit Jodbarium.

1. Thonerdemonobaryt-Monojodbarium.

Jodbarium liefert ebenso wenig wie Brombarium eine dem Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium entsprechende Verbindung.

Beim Einkochen einer Lösung von 1 Theil (1 Mol.) Thonerdedibaryt und 4 Theilen (4 Mol.) Jodbarium[1]) krystallisirt reiner Thonerdedibaryt (vgl. 82).

92. 0,6070 Grm. Krystalle gaben 0,5653 Grm. $BaSO_4$ und
0,1268 „ Al_2O_3.

Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 20,89 %; BaO [61,32] 61,16 %.

---

[1]) Mit wenigen, näher bezeichneten Ausnahmen ist zu den Versuchen stets 6 Mol. Wasser enthaltendes Jodbarium (s. weiter unten) benutzt worden.

Wird dagegen eine Lösung von 1 Theil Thonerdedibaryt (1 = 8) heiss mit 5 Theilen Jodbarium versetzt, so scheidet sich beim Erkalten eine dem verwendeten Thonerdedibaryt ungefähr gleiche Menge Monojodbariumverbindung in Form undeutlich umgrenzter, farbloser Blättchen und kleiner, radialfaseriger Wärzchen ab. Die Verbindung ist der entsprechenden chlor- bezw. bromhaltigen Substanz analog zusammengesetzt.

93. 0,3365 Grm. eines Präparates gaben 0,1960 Grm. $BaSO_4$ und 0,0442 „ Al_2O_3.
0,3642 „ desselben „ „ 0,1858 „ AgJ.

94. 0,5815 „ eines anderen Präp. „ 0,3355 „ $BaSO_4$ und 0,0748 „ Al_2O_3.
0,5403 „ des Präparates „ 0,2727 „ AgJ.

Berechnet für $Al_2O_3BaOBaJ_2 . 11H_2O$.			Gefunden. 93.	Gefunden. 94.
Al_2	= 55	= 6,51 %	7,01 % = 2,04 At.	6,87 % = 2,02 At.
Ba_2	= 274	= 32,43 „	34,24 „ = 2,00 „	33,92 „ = 2,00 „
O_4	= 64	= 7,57 „	—	—
J_2	= 254	= 30,06 „	27,57 „ = 1,74 „	27,28 „ = 1,73 „
$11H_2O$	= 198	= 23,43 „	—	—
	845	100,00		

Alkohol, welcher bekanntlich Jodbarium löst, fällt aus einer ihm gleichen Gewichtsmenge der Mutterlauge neben jodhaltigem Bariumaluminat nicht eine dem basischen Brombarium (vgl. S. 490) entsprechende Jodverbindung, sondern Barythydrat. Später entstehen noch sechsseitige Täfelchen von Thonerdemonobaryt-Monojodbarium.

95. 0,5927 Grm. der ersten Fällung gaben 0,4420 Grm. $BaSO_4$ und 0,0042 Grm. Al_2O_3.

0,4780 Grm. derselben Fällung gaben 0,0110 Grm. AgJ.

Gef.: Al 0,38 % = 0,09 At.; Ba 43,85 % = 2 At.; J 1,24 % = 0,06 At.
Barythydrat enthält: Ba 43,49 %.

96. 0,0767 Grm. der späteren Krystallisation gaben 0,0440 Grm. $BaSO_4$ und 0,0110 Grm. Al_2O_3.

0,0710 Grm. derselben Krystallisation gaben 0,0338 Grm. AgJ.

Gefunden: Al [6,51] 7,66 % = 2,27 At.; Ba [32,43] 33,73 % = 2 At.;
J [30,06] 25,73 % = 1,65 At.

Aus den concentrirten Lösungen von Thonerdedi- und -monobaryt wird durch Jodbarium die Monojodbariumver-

bindung als ein undeutlich-krystallinisches Pulver gefällt. In der Wärme löst sich dasselbe wieder; aus der bei raschem Abkühlen zunächst klar bleibenden Flüssigkeit wird nach kurzer Zeit die ursprüngliche Fällung zurückerhalten.

97. 14 Grm. Thonerdedibarytlösung (1 = 8) und 13 Grm. Jodbarium lieferten 1 Grm. Niederschlag. Schon 2 Grm. Jodbarium riefen geringe Trübung hervor.

0,2920 Grm. der Fällung gaben 0,1700 Grm. $BaSO_4$ und
0,0402 „ Al_2O_3.
0,2462 „ „ „ „ 0,1204 „ AgJ.

98. 16 Grm. wässerige Lösung aus 2 Grm. in Kohlensäure geglühtem Thonerdedibaryt lieferten:

I. mit 10 Grm. Jodbarium 0,5 Grm. Abscheidung,
II. „ 15 „ „ 1,0 „ „ .

Bereits auf Zusatz von 4 Grm. Jodbarium stellte sich Trübung ein.

0,1892 Grm. der Fällung I gaben 0,0950 Grm. AgJ.
0,1930 „ „ „ II „ 0,1094 „ $BaSO_4$ und
0,0255 „ Al_2O_3.
0,2100 „ „ „ II „ 0,1133 „ AgJ.

Gefunden: **97.** Al [6,51] 7,35 % = 2,14 At.; Ba [32,43] 34,23 % = 2 At.;
J [30,06] 26,43 % = 1,66 At.
98. I. J [30,06] 27,14 %.
II. Al [6,51] 7,05 % = 2,11 At.; Ba [32,43] 33,33 % = 2 At.;
J [30,06] 29,16 % = 1,89 At.

Nach der Mittheilung des Herrn Dr. Fock lassen die grösseren, kaum glänzenden Krystalle der Monojodbariumverbindung (Präparat 93) „keine regelmässige Form erkennen.“ Die mikroskopischen Kryställchen des Präparates 96 sind aber, wie diejenigen der bezüglichen Chlor- oder Bromverbindung, sechsseitige Täfelchen, und bisweilen bemerkt man ähnliche Formen auch in den nach 97 u. 98 entstehenden Niederschlägen.

Bei Temperaturen über etwa 170° treibt Sauerstoff aus der — gegen das Sonnenlicht beständigen — Monojodbariumverbindung Jod aus. Im Uebrigen weicht das Verhalten der jodhaltigen Substanz nicht wesentlich von demjenigen der chlor- und der bromhaltigen ab; besonders ver-

dient hervorgehoben zu werden, dass das Wasser der Jodverbindung beim Erhitzen in analoger Weise wie bei den correspondirenden Substanzen entweicht (vgl. Tabelle II, G, S. 501).

2. Jodärmere Aluminate.

a) Aus Thonerdedibaryt.

Lässt man auf eine concentrirte Lösung von Thonerdedibaryt (1 = 8) nur dessen dreifache Menge Jodbarium einwirken, so scheiden sich beim Erkalten mikroskopische Prismen ab, welche weniger Jod enthalten, als die Monojodbariumverbindung.

99. 20 Grm. Thonerdedibaryt lieferten 15 Grm. Niederschlag.
0,3857 Grm. desselben gaben 0,2509 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0722 Grm. Al_2O_3.
0,3980 „ „ „ 0,1400 „ AgJ.
Gef.: Al 10,00 % = 2,61 At.; Ba 38,25 % = 2 At.; J 19,01 % = 1,08 At.

b) Aus Thonerdemonobaryt.

Auch durch Alkohol können hierher gehörige Substanzen mit charakteristischer, von derjenigen der Monojodbariumverbindung abweichender Krystallform zur Abscheidung gebracht werden. Eine wässerige Lösung aus einem Theil in Kohlensäure geglühtem Thonerdedibaryt (1 = 10), welche mit etwa 10 Theilen Jodbarium versetzt worden ist, bleibt, wenn ihr heiss 4—5 Vol. Alkohol zugemischt werden, fast vollkommen klar. Allmählich bilden sich mikroskopische, linsenförmige Blättchen der Monojodbariumverbindung (Jodgehalt zu gering; vgl. Präparate 96 u. 97).

100. 0,1644 Grm. Substanz gaben 0,0766 Grm. AgJ.
Gefunden: J [30,06] 25,18 %.

Mindert man aber die Menge des verwendeten Jodbariums herab, so entstehen durch Alkohol alsbald oder nach längerer Zeit Abscheidungen von undeutlich-krystallinischer Substanz, von mikroskopischen Prismen oder von rhomboëderähnlichen Kryställchen.

Die Prismen dürften mit den aus Thonerdedibarytlösung durch Jodbarium gefällten identisch sein.

Die Rhomboëderchen unterscheiden sich davon durch einen geringeren Thonerdegehalt.

101. 20 Grm. wässeriger Auszug, 10 Grm. Jodbarium und 90 Grm. Alkohol lieferten in acht Tagen einen fast nur aus Rhomboëderchen bestehenden Ueberzug der Kolbenwandung.

0,1093 Grm. Subst. gaben 0,0706 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0150 Grm. Al_2O_3.
0,1414 „ „ „ 0,0474 „ AgJ.

Gef.: Al 7,33 % = 1,93 At.; Ba 37,98 % = 2 At.; J 18,12 % = 1,03 At.

c) Aus Thonerdemonobaryt-Monojodbarium.

In einer sich selbst überlassenen wässerigen Lösung der Monojodbariumverbindung treten dieselben Erscheinungen wie bei der entsprechenden Chlorverbindung auf (vgl. S. 487).

102. Analyse einer während acht Tagen bei 30°—40° entstandenen, undeutlich-krystallinischen Abscheidung:

0,1065 Grm. derselben gaben 0,0287 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0483 Grm. Al_2O_3.
0,1150 „ „ „ 0,0136 „ AgJ.

Gef.: Al 24,22 % = 15,19 At.; Ba 15,85 % = 2 At.; J 6,39 % = 0,86 At.

D. Verbindungen mit salpetersaurem Baryt.

Versuche, die in der Ueberschrift genannten Substanzen nach dem Verfahren (S. 474), welches zur Auffindung der Trichlorbariumverbindung geführt hatte, darzustellen, lieferten nur Abscheidungen von salpetersaurem Baryt und Thonerdedibaryt.

Dagegen werden aus einer Lösung von 1 Theil (1 Mol.) Thonerdedibaryt (1 = 8), worin $1^1/_2$ Theile (7,4 Mol.) salpetersaurer Baryt durch Erwärmen gelöst sind, nach einigen Stunden, neben salpetersaurem Baryt, radial-faserige Wärzchen (ganz von dem Aussehen der Monojodbariumverbindung 93) erhalten, welche aus einem salpetersäurehaltigen Aluminate bestehen.

E. Verbindungen mit essigsaurem Baryt.

Die Bildung essigsäurehaltiger Aluminate ist nicht beobachtet worden.

Aus Lösungen von essigsaurer Thonerde fällt beim Einkochen mit Baryt pulveriger Thonerdedibaryt nieder.

Essigsaurer Baryt erzeugt in Thonerdedi- und -monobarytlösungen keine thonerdehaltigen Abscheidungen. Wird

die Flüssigkeit mit dem Salz übersättigt, so krystallisirt dasselbe später zum Theil wieder aus.

Bemerkungen zu den Bariumaluminaten.

a) Ueber die Constitution der halogenhaltigen Bariumaluminate lässt sich aus den bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Wasserbestimmungen Sicheres nicht folgern. Im Allgemeinen erinnert das Verhalten dieser Substanzen beim Erhitzen an die bezüglichen Eigenschaften der halogenfreien Aluminate (vgl. S. 418).

Die Verbindungen enthalten:	$Al_2O_3BaO\,3BaCl_2.6H_2O$	u. $Al_2O_3BaOBaCl_2\text{-}Br_2\text{-}J_2.11H_2O$
1) an einigermassen schwer (über 110°) auszutreibendem Wasser	6 Mol.	etwa 3 Mol.
2) an sehr schwer (über 250°) entweichendem Wasser	fast 1 Mol.	etwa 7 Mol.

b) In den Eigenschaften der halogenfreien und halogenhaltigen Aluminate zeigen sich, wie bereits mehrfach erwähnt worden ist, auffallende Uebereinstimmungen. Beispielsweise sind Thonerdedibaryt, $Al_2O_32BaO.5H_2O$, und Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium, $Al_2O_3BaO\,3BaCl_2.6H_2O$, trotz abweichender Zusammensetzung, einander sehr ähnelnde Substanzen. Beide haben eine constante Zusammensetzung, enthalten kein lose gebundenes Wasser, scheiden sich beim Erhitzen ihrer concentrirten Lösungen unverändert ab, zersetzen sich aber, wenn letztere bei Zimmertemperatur aufbewahrt werden.

In diesem Falle entstehen Abscheidungen von Thonerdemonobaryt, $Al_2O_3BaO.6H_2O$, bezw. Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium, $Al_2O_3BaOBaCl_2.11H_2O$, also von Substanzen, welche auf je 1 Mol. Thonerde halb so viele Atome Barium, wie die zuvor gelösten Verbindungen enthalten und wenn auch nicht in den Formeln, so doch im Verhalten wieder bemerkenswerthe Aehnlichkeiten zeigen. So besitzen sie beide eine ziemlich inconstante Zusammensetzung und halten nur den geringeren Theil des Wassers, 3 Moleküle, einigermassen fest gebunden.

Tabelle II.

Bestimmungen des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen (Fortsetzung).

NB. Die Bestimmungen E, F, G sind zu gleicher Zeit, unter Anwendung eines von drei Röhren durchsetzten Trockenschränkchens, ausgeführt worden.

D. Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium.

Verwendet Präp. 54 von der Zusammensetzung $Al_2O_3\,BaO\,3BaCl_2.6H_2O$.
Berechnet: 6 Mol. H_2O = 10,92 %, mithin 1 Mol. = 1,822 %.

Substanzmenge: 1,0060 Grm.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzung.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprech. Mol. H_2O.	% pro Stunde.
Luft.	140	2 Stdn.	—	—	—	—
	155	1 „	0,0003	0,03	0,02	0,03
	170	2 „	0,0087	0,86	0,47	0,42
	170	3 „	0,0170	1,69	0,93	0,28
	170	1 „	0,0203	2,02	1,11	0,33
	175	1 „	0,0245	2,44	1,34	0,42
	185	2 „	0,0385	3,83	2,10	0,70
	185	6 „	0,0580	5,77	3,16	0,32
	190	1 „	0,0585	5,82	3,19	0,05
	210	2 „	0,0870	8,65	4,75	1,42
	210	1 „	0,0877	8,72	4,78	0,07
	230	3 „	0,0903	8,98	4,93	0,09
	240	1 „	0,0920	9,15	5,02	0,17
	260	2 „	0,0950	9,44	5,18	0,15
	260	1 „	0,0955	9,49	5,21	0,05

0,4610 Grm. des Rückstandes im Glasrohr erhitzt:

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzung.	Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprech. Mol. H_2O.	% pro Stunde.
Wasserstoff.	N. z. Gl.	1/4 „	0,0038	10,24	5,62	
	Rgl.	1/4 „	0,0087	11,20	6,15	

E. Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium.

Verwendet: Präp. 76, I von annähernd auf die Formel:

$$Al_2O_3\,BaO\,BaCl_2 . 11\,H_2O$$

passendem Wassergehalt. Berechnet: 11 Mol. H_2O = 29,91 %, mithin 1 Mol. = 2,719 %.

Substanzmenge: 1,0018 Grm.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzung.	Gewichtsverlust.			
			Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprechend Mol. H_2O.	% pro Stunde.
Wasserstoff.	110	2 Stdn.	0,2218	22,14	8,14	11,07
	110	2 „	0,2248	22,44	8,25	0,15
	110	1 „	0,2253	22,49	8,27	0,05
	110	1 „	0,2263	22,59	8,31	0,10
	120	1 „	0,2278	22,74	8,36	0,15
	125	1/2 „	0,2286	22,82	8,39	0,16
	150	1 „	0,2363	23,59	8,67	0,77
	150	1 „	0,2383	23,79	8,75	0,20
	160	1 „	0,2418	24,14	8,88	0,35
	160	1 „	0,2438	24,34	8,95	0,20
	160	2 „	0,2478	24,74	9,10	0,20
	170	1 „	0,2518	25,13	9,24	0,39
	170	1 1/2 „	0,2568	25,63	9,43	0,33
	200	1 „	0,2688	26,83	9,87	1,20
	200	1 „	0,2715	27,10	9,97	0.27
	250	3 „	0,2831	28,26	10,39	0,39
	250	1 „	0,2831	28,26	10,39	0,00
	Rgl.	1/4 „	0,3048	30,42	11,19	

F. Thonerdemonobaryt-Monobrombarium.

Verwendet: Präp. 84 von annähernd auf die Formel:

$$Al_2O_3\,BaO\,BaBr_2\,.\,11\,H_2O$$

passendem Wassergehalt. Berechnet: 11 Mol. H_2O = 26,37 %, mithin 1 Mol. = 2,40 %.

Substanzmenge: 1,0296 Grm.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzung.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprechend Mol. H_2O.	% pro Stunde.
Wasserstoff.	115	2 Stdn.	0,2032	19,74	8,23	9,87
	115	2 „	0,2214	21,50	8,96	0,88
	115	1 „	0,2240	21,76	9,07	0,26
	115	1 „	0,2255	21,90	9,13	0,14
	125	1 „	0,2272	22,07	9,20	0,17
	130	1/2 „	0,2285	22,19	9,25	0,24
	155	1 „	0,2347	22,80	9,50	0,61
	155	1 „	0,2360	22,92	9,55	0,12
	165	1 „	0,2380	23,12	9,63	0,20
	165	1 „	0,2387	23,18	9,66	0,06
	165	2 „	0,2399	23,30	9,71	0,06
	175	1 „	0,2415	23,46	9,78	0,16
	175	1 1/2 „	0,2432	23,62	9,84	0,11
	205	1 „	0,2462	23,91	9,96	0,29
	205	1 „	0,2472	24,01	10,00	0,10
	250	3 „	0,2542	24,69	10,29	0,23
	250	1 „	0,2544	24,71	10,30	0,02
	Rgl.	1/4 „	0,2747	26,68	11,12	

G. Thonerdemonobaryt-Monojodbarium.

Verwendet: Präp. 98 von annähernd auf die Formel:

$$Al_2O_3\,BaO\,BaJ_2 \,.\, 11\,H_2O$$

passendem Wassergehalt. Berechnet: 11 Mol. H_2O = 23,43 %, mithin 1 Mol. = 2,13 %.

Substanzmenge: 1,0025 Grm.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzung.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprechend Mol. H_2O.	% pro Stunde.
Wasserstoff.	120	2 Stdn.	0,1778	17,74	8,33	8,87
	120	2 „	0,1853	18,48	8,68	0,37
	120	1 „	0,1888	18,83	8,84	0,35
	120	1 „	0,1903	18,98	8,91	0,15
	130	1 „	0,1923	19,18	9,01	0,20
	135	1/2 „	0,1931	19,26	9,04	0,16
	160	1 „	0,1993	19,88	9,33	0,62
	160	1 „	0,2003	19,98	9,38	0,10
	170	1 „	0,2021	20,16	9,46	0,18
	170	1 „	0,2021	20,16	9,46	0,00
	170	2 „	0,2028	20,23	9,50	0,04
	180	1 „	0,2043	20,38	9,57	0,15
	180	1 1/2 „	0,2061	20,56	9,65	0,12
	210	1 „	0,2088	20,83	9,78	0,27
	210	1 „	0,2103	20,98	9,85	0,15
	260	3 „	0,2130	21,25	9,97	0,09
	260	1 „	0,2130	21,25	9,97	0,00
	Rgl.	1/4 „	0,2360	23,54	11,05	

Anhang zu den Bariumaluminaten.

1) Bariumaluminate aus Thonerdekali.

Weiter oben (S. 386) ist einer Arbeit von Unverdorben Erwähnung gethan, welche zu dem Ergebniss geführt hat, dass Chlorbarium aus neutralem wässerigem Thonerdekali die pulverig-gallertartige Substanz Al_2O_3BaO, nach vorherigem Zusatz überschüssigen Alkalis die Verbindung Al_2O_32BaO fälle. Auch ist a. a. O. mitgetheilt, dass Tissier und Gaudin die Bildung solcher Niederschläge nicht beobachteten.

Da bekanntlich durch Behandlung von gelöstem Kali mit der äquivalenten Menge Chlorbarium gewöhnliches Barythydrat gewonnen wird — $K_2O + BaCl_2$ + Wasser = $BaO + 2KCl$ + Wasser —, so war vorauszusehen, dass bei Behandlung einer Lösung von Thonerde in der äquivalenten bezw. überschüssigen Menge wässerigen Kalis mit Chlorbarium ebendieselben Aluminate resultiren würden[1]), wie durch Wechselwirkung der entsprechenden Mengen Thonerde, Baryt und eventuell Chlorbarium.

Angestellte Versuche haben das Gesagte bestätigt.

Beim Vermischen selbst sorgfältig bereiteter Thonerdekalilösung mit Chlorbarium wurde stets ein Niederschlag erhalten; derselbe bestand aber nach dem Auswaschen fast nur aus kohlensaurem Baryt.

Eine Fällung gab: 0,0392 Grm. = 1,06 Mol. CO_2; 0,1965 Grm. = 1,00 Mol. $BaSO_4$ und 0,0027 Grm. = 0,03 Mol. Al_2O_3.

103. Der Gleichung $Al_2O_3K_2O + BaCl_2 = Al_2O_3BaO + 2KCl$ entsprechende Mengen von gelöstem Thonerdekali und Chlorbarium lieferten ein Filtrat, welches beim Einkochen Thonerdedibarytkrystalle abschied (vgl. Versuch 23).

0,1260 Grm. derselben gaben 0,1165 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0275 Grm. Al_2O_3.
Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 21,83 %; Ba [61,32] 60,71 %.

104. Als gemäss der Gleichung $Al_2O_32K_2O + 2BaCl_2 = Al_2O_32BaO + 4KCl$ die Mengen des Kalis und Chlorbariums verdoppelt wurden, krystallisirte beim Einkochen der filtrirten Lösung mehr Thonerdedibaryt, als vorhin.

[1]) Chloralkali und freies Alkali, welche sich neben Bariumaluminat in Lösung befinden, sind für die Gewinnung des letzteren nicht störend (vgl. S. 475 u. 503 die Darstellung aus Kryolith).

0,3228 Grm. Subst. gaben 0,2970 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0660 Grm. Al_2O_3.
Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 20,45 %; BaO [61,82] 60,42 %.

105. Bei Verwendung von überschüssigem Chlorbarium schied sich während des Einkochens der Lösung Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium ab.

0,3877 Grm. Substanz gaben 0,3295 Grm. AgCl.
Gefunden: Cl [21,56] 21,03 %.

106. Wurde aber ein Theil der beim vorigen Versuche dargestellten, nicht ganz bis zur beginnenden Abscheidung concentrirten Lösung sich selbst überlassen, so resultirte Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium.

0,5395 Grm. Substanz gaben 0,2150 Grm. AgCl.
Gefunden: Cl [10,72] 9,86 %.

Die hier in Frage kommenden, reichlich löslichen Aluminate werden natürlich aus einigermassen verdünnter Thonerdekalilösung[1]) auf Zusatz von Chlorbarium nicht zur Abscheidung gelangen.

2) Bariumaluminate aus Kryolith.

Mit den beschriebenen Bariumaluminaten identische Präparate werden auch durch Umsetzung des Kryoliths erhalten.

Das fein gepulverte Mineral erleidet schon beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser Zersetzung, wohl im Sinne der Gleichung:

$$Al_2F_6 6NaF + 7BaO = Al_2O_3BaO + 3Na_2O + 6BaF_2.$$

Die vom ungelösten, schweren Pulver getrennte Flüssigkeit liefert, je nach der Menge des darin vorhandenen Barythydrats, beim Einkochen Thonerdetri- oder -dibaryt.

107. 0,4740 Grm. einer, bei Anwesenheit von viel Baryt, abgeschiedenen Substanz gaben 0,4536 Grm. $BaSO_4$ u. 0,0635 Grm. Al_2O_3.

Gefunden: Al_2O_3 13,40 % = 1 Mol.; BaO 62,84 % = 3,16 Mol.; (H_2O 23,76 % = 10,15 Mol.).

108. Aus derselben Lösung wurde, nach dem Auskrystallisiren der grössten Menge Baryt, Thonerdedibaryt gewonnen.

0,5275 Grm. gaben 0,4905 Grm. $BaSO_4$ und 0,1085 Grm. Al_2O_3.
Gefunden: Al_2O_3 [20,64] 20,57 %; BaO [61,32] 61,06 %.

---

[1]) Unverdorben giebt nicht an, wie verdünnt seine Lösungen waren.

(Schluss folgt.)

Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg.

10. Ueber das Verhalten des Legumins zu Salzlösungen;

von

H. Ritthausen.

Ueber das Verhalten verschiedener Leguminosensamen zu Salzlösungen (10%) hat Th. Weyl[1]) die ersten Untersuchungen angestellt und gefunden, dass sie salzlösliche Proteïnkörper enthalten, wie er sagt „in grossen Mengen“: da jedoch bestimmte, genauere Angaben über „die grossen Mengen“ und auch Analysen der aus der Salzwasserlösung darstellbaren Körper nicht mitgetheilt worden sind, so hielt ich für nöthig, einige Untersuchungen hierüber, sowie über die von mir früher dargestellten und analysirten Leguminpräparate auszuführen. Eine vorläufige Mittheilung über die Resultate erfolgte vor einiger Zeit in diesem Journal [2] 24, 224.

A. Die älteren Leguminpräparate.

Sie waren mittelst Auflösung in Wasser, unter Zusatz von wenig Kali, Fällen der decantirten oder filtrirten Lösung mit Essigsäure dargestellt; die Fällungen wurden nach dem Auswaschen mit Wasser stets mit schwachem, dann stärkeren Spiritus, zuletzt mit Alkohol gewaschen, dann so lange mit Aether behandelt, bis davon nichts mehr gelöst wurde, hierauf wieder mit Alkohol gewaschen und schliesslich über Schwefelsäurehydrat getrocknet. Aus einigen derselben stellte ich reinere Präparate dar, indem ich in Kaliwasser wieder löste, filtrirte und mit Essigsäure fällte.

Zur Prüfung des Verhaltens zu Kochsalzlösung, welche ich anfänglich 20 procentig, später 5 proc. anwandte, wurden sie feingepulvert, durch Zusammenreiben innig gemischt, die dünnbreiigen Massen nach ein- bis zweistündigem Stehen in Zimmertemperatur filtrirt, und die Filtrirrückstände mit Salzwasser gewaschen, bis die abtropfende Lösung sich durch Wasser nicht mehr oder nur sehr wenig trübte.

Wie ich a. a. O. bereits mittheilte, ist der grössere Theil der Substanzen nicht löslich, die Salzwasserlösungen gaben aber, stark verdünnt, beträchtliche Fällungen, welche

---

[1]) Pflüger's Archiv f. d. ges. Phys. 12, 637.

sich als zähflockige, zusammenklebende dichte Materien von geringem Volumen nach einiger Zeit absetzen, mit Alkohol übergossen erhärten und dann bröckliche, krümliche, nach dem Trocknen über Schwefelsäure weisse, glanzlose, leicht zerreibliche Massen bilden.

An salzlöslicher Proteïnsubstanz erhielt ich von Erbsenlegumin 20,6—26,2 pCt., von Saubohnenlegumin 18,8 und 28,8 pCt., Wickenlegumin 23 %, Legumin aus Kichererbsen (Lathyrus) 24,8 % (getrocknete Substanz). Die Fällungsmutterlaugen geben mit Kupferlösungen ansehnliche Niederschläge, deren Menge ich jedoch nicht bestimmte.

Die gefundene Zusammensetzung ist:

	Subst. 1 [1]) v. Erbsenlegumin.	Subst. 2 [1]) v. Saubohnenlegumin.			Aschefrei. 1.	2.	
C	50,89	50,54	50,45	—	51,62	50,93	—
H	6,86	6,89	7,03	—	6,96	6,95	—
N	18,00	17,77		18,01 [2])	18,26	17,91	18,15
S	0,33	0,27		—	0,33	0,27	—
Asche	1,41	0,76		—	O 22,83	23,94	—

Von einem älteren, aus ungeschälten Saubohnen (Vicia Faba) in grösserer Menge (um Glutamin- und Asparaginsäure daraus zu gewinnen) dargestellten Präparat hatte ich ca. 100 Grm. zurückbehalten; Salzwasser löste davon keine Spur: es erwies sich reich an, der Schale entstammender eisenbläuender Gerbsäure und färbte sich demgemäss bei Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorids tief schmutzig braun-grün; die Gerbsäure-Verbindungen der Eiweisskörper sind in Salzwasser völlig unlöslich, während sie sich in kalihaltigen Wasser leicht und unverändert auflösen. Da das Vorkommen von Gerbsäuren in Samenschalen ziemlich häufig ist (ich wies es nach für die der Wallnüsse, Haselnüsse, Mandeln), so erscheint es allerdings nothwendig, zu Darstellung von Proteïnkörpern

---

[1]) 1) 0,2701 Grm. gaben 0,5040 Grm. CO_2 und 0,1667 Grm. H_2O.
0,2427 „ „ 38,34 Ccm. N bei 20,9° u. 760,5 Mm. = 0,04368 Grm. N.
0,9480 Grm. gaben 0,023 Grm. $BaSO_4$ = 0,00316 Grm. S.
0,7341 „ „ 0,0104 „ Asche.
2) 0,3306 „ „ 0,6127 „ CO_2 und 0,2051 Grm. H_2O.
0,2977 „ „ 0,5507 „ „ „ 0,1885 „ „
0,2448 „ „ 38,15 Ccm. N bei 20,8° und 759,5 Mm. = 0,04342 Grm. N.
0,8579 Grm. gaben 0,017 Grm. $BaSO_4$ = 0,00234 Grm. S.
0,6471 „ „ 0,0049 Grm. Asche.

[2]) 0,2325 Grm. gaben 35,6 Ccm. N bei 15,9° und 767 Mm. = 0,04189 Grm. N.

aus Samen Samenschalen abzulösen und zu beseitigen, wenn sie Gerbsäure enthalten.

Legumin aus weissen Bohnen[1]) (Phaseolus) verhielt sich ähnlich diesem Saubohnenlegumin, keine Spur löste sich und beim Zerreiben mit Salzwasser entstand eine milchige gänzlich unfiltrirbare Masse; Gerbsäuren waren darin nicht nachzuweisen, mit Eisenchlorid, auch unter Zusatz von Ferrosalzlösung, trat nur schwach röthliche Färbung ein.

B. Salzlösliche Substanzen aus Samen.

a. Von Erbsen.

Klare Salzwasserlösungen von gepulverten Erbsen zu gewinnen ist schwierig; von dünnem, durch sorgfältiges Mischen mit Salzwasser hergestellten Brei filtrirt anfangs sehr langsam ein wenig Lösung ab, später nichts mehr. Es gelang erst dann Lösungen zu erhalten, als ich viel mehr Salzwasser anwandte, oder den Brei auspresste und den Rückstand mehrmals noch mit Salzwasser in Zimmertemperatur digerirte und presste. In allen Fällen entstanden sehr trübe Flüssigkeiten, die ich, da Filtriren ebenfalls nicht möglich war, durch Decantiren bei 12—24stündigem Stehen in der Kälte möglichst, jedoch nicht vollständig klar erhielt. Ich fand auch keinen Unterschied in diesem Verhalten, ob ich die Erbsen ungeschält, oder nach etwa 18stündigem Quellen im Wasser, bis sich die Schale leicht ablöste, geschält, oder käufliche geschälte Erbsen verwandte.

Die Salzwasserlösungen versetzte ich mit dem 8fachen Volumen Wasser, leitete dann anfänglich auch zur rascheren Abscheidung des Gefällten CO_2 ein, später nicht mehr, da ich fand, dass sich dadurch nichts besserte. Nach einiger Zeit ergab sich eine Abscheidung von ähnlicher Beschaffenheit, wie die aus Conglutin und Leguminpräparaten, eine dichte, weiche, klebrige Masse, gemischt mit flockiger Substanz. Mit Alkohol übergossen wurde sie hart, bröcklich oder krümlich, nach dem Trocknen über Schwefelsäure weiss und leicht zerreiblich.

1) 150 Grm. Erbsen, geschält nach Einweichen in Wasser, dann zerrieben, gaben 11,98 Grm. = 8,09 % trockn. Subst.;
   70 Grm. in gleicher Weise 3,97 Grm. = 5,7 %.
2) 50 „ „ „ „ behandelt, aber geschält mit Kaliwasser extrahirt, gaben 6,27 Grm. Subst. = 12,54 %.
3) 112 Grm. gemahlene rohe Erbsen gaben, mit Salzwasser extrahirt, 8,29 Grm. = 7,4 %.

---

[1]) Es hatte die Zusammensetzung (dies. Journ. 103, 205) C = 51,48, H = 7,04; N = 15,18 (nach Dumas best., nachträglich); S = 0,42; O = 25,80.

4) 102 Grm. geschälte käufliche Erbsen gaben, mit Salzwasser extrahirt, 8,32 Grm. = 8,1 %. (Hier war die ausgepresste, sehr trübe Salzwasserlösung mit Kalilösung versetzt, dann filtrirt und mit Essigsäure gefällt worden.)

Diese Darstellungen lieferten demnach keine besonders reiche Ausbeute, keine grossen Mengen.[1])

Analysen der dargestellten verschiedenen Präparate ergaben Folgendes.[2])

1. Substanz aus gequellten und geschälten Erbsen mittelst Salzwasser.
2. Dieselbe in Kaliwasser gelöst, filtrirt und mit Essigsäure gefällt.
3. Substanz von gequellten und geschälten Erbsen mittelst Kaliwasser.
4. Substanz aus gemahlenen rohen Erbsen mittelst Salzwasser.

---

[1]) In den Mutterlaugen von der Fällung mit Wasser erzeugen Cu-Salze beträchtliche Niederschläge; sie wogen für 1) (durch 60 Ccm. Cu-Lösung und 60 Ccm. titrirter Kalilauge) 5,74 Grm. und (bei nochmaliger Fällung mit derselben Menge Lösung) 5,56 Grm.; für 3) 4,84 Grm., und verhielten sie sich wie Verbindungen von Proteïnstoffen mit CuO, lösten sich, bis auf die mitgefällten anderen Körper, mit violettblauer Farbe in Kaliwasser, in Kalkwasser u. s. w. auf, wurden aus der Lösung durch Säuren gefällt. Da sie indessen sehr unrein waren, und ihr Gehalt an Proteïnsubstanz nicht besonders bestimmt werden konnte, so liefern die Wägungen nur den Beweis, dass nicht unerhebliche Mengen Proteïnsubstanz in der Mutterlauge zurückbleiben.

[2]) 1) 0,2350 Grm. gaben 0,4429 Grm. CO_2 und 0,1496 Grm. H_2O.
0,2880 „ „ 40,84 Ccm. N bei 13,0° und 762 Mm. = 0,04837 Grm. N.
0,7171 Grm. gaben 0,0195 Grm. Asche.

2) 0,2944 „ „ 0,5526 „ CO_2 und 0,1809 Grm. H_2O.
0,2831 „ „ 0,5306 „ „ „ 0,1774 „ „
0,2649 „ „ 39,84 Ccm. N bei 17,6° u. 755,5 Mm. = 0,04579 Grm. N.
0,3013 Grm. gaben 44,92 Ccm. N bei 17,9° und 762 Mm. = 0,5201 Grm. N.
0,7333 Grm. gaben 0,0138 Grm. Asche.

3) 0,2664 „ „ 0,4963 „ CO_2 und 0,1659 Grm. H_2O.
0,3046 „ „ 0,5663 „ „ „ 0,1757 „ „
0,2728 „ „ 38,34 Ccm. N bei 12,7° und 772 Mm. = 0,04609 Grm. N.
0,7183 Grm. gaben 0,0124 Grm. Asche.

4) 0,2767 „ „ 0,5183 „ CO_2 und 0,2128 Grm. H_2O.
0,2275 „ „ 33,45 Ccm. N bei 19,0° und 759 Mm. = 0,03843 Grm. N.
0,6542 Grm. gaben 0,0129 Grm. Asche.

5) 0,2767 „ „ 0,5138 „ CO_2 und 0,1702 Grm. H_2O.
0,2643 „ „ 0,4899 „ „ „ 0,1660 „ „
0,2337 „ „ 34,3 Ccm. N bei 14,7° und 751,5 Mm. = 0,03975 Grm. N.
0,6052 Grm. gaben 0,0062 Grm. Asche.

5. Substanz 4 in Kaliwasser gelöst, filtrirt, mit Schwefelsäure gefällt.

	1.	2.		Mittel.	3.		Mittel.
C	51,40	51,22	51,11	51,16	50,81	50,70	50,75
H	7,07	6,83	6,96	6,90	6,92	—	6,92
N	16,79	17,26	17,28	17,27	16,89		16,89
Asche	2,71	1,88	1,62	1,75	1,78		1,78

	4.	5.		Mittel.
C	50,59	50,64	50,55	50,60
H	6,94	6,83	6,93	6,88
N	16,89	17,01	—	17,01
Asche	1,93	1,02	—	1,02

Aschefrei.

	1.	2.	3.	4.	5.
C	52,83	52,07	51,67	51,61	51,13
H	7,27	7,02	7,04	7,08	6,95
N	17,26	17,57	17,19	17,23	17,19
O + S	22,64	23,34	24,10	24,08	24,73

Den Gehalt an Schwefel habe ich, weil in einigen Versuchen so geringe Mengen gefunden wurden, dass die Bestimmungen unsicher erscheinen mussten, meist gar nicht bestimmt. Für das Präparat 4 fand ich (0,833 gab 0,0150 $BaSO_4$ = 0,00196 S) 0,235 pCt., ebenso gering waren die Niederschläge von $BaSO_4$ bei den anderen Präparaten, so dass der Gehalt derselben an Schwefel die Menge von 0,25 pCt. nicht übersteigt. Meine früheren Untersuchungen des Erbsenlegumins ergaben Gehalte von 0,39 bis 0,45 pCt. Schwefel.

Die Resultate der Analysen der salzlöslichen Substanzen aus Erbsen**legumin** und aus Erbsen**samen** zeigen keine Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, wogegen die Zusammensetzung der Präparate aus Samen gut mit der der früher von mir dargestellten Erbsenlegumine übereinstimmt. Dies erhellt deutlich aus folgender Zusammenstellung:

(a. salzlösliche Substanz aus Leguminpräparaten, b. aus Erbsensamen, c. ältere Erbsenleguminpräparate).

	a.	b.			c.[1]			
		2.	4.	5.	1.	2.	3.	4.
C	51,62	52,07	51,61	51,13	51,55	51,87	51,40	51,28
H	6,96	7,02	7,08	6,95	7,03	6,96	7,10	6,92
N	18,26	17,57	17,23	17,19	17,23	17,09	17,46	17,22
S	0,33	23,34	24,08	24,73	0,40	0,45	0,35	0,45
O	22,83				23,79	23,63	23,69	23,13

[1]) Dies. Journ. **103**, 208, od. Ritthausen, die Eiweisskörper etc. S. 176. Die später ausgeführten N-Bestimmungen nach Dumas siehe Pflüger, Archiv **18**, 242.

Der Unterschied von c und b ist, namentlich wenn die Mittelzahlen berechnet und verglichen werden, sehr gering, a enthält aber über 1 pCt. N mehr als b und c.

Daraus geht hervor, dass die salzlösliche Proteïnsubstanz der Erbsensamen nicht wesentlich anders zusammengesetzt ist, als die in Wasser unter Mitwirkung geringer Mengen Kali gelöste,

dass, da die letztere ein Gemenge ist von zwei von einander verschiedenen Proteïnkörpern, auch die salzlösliche und durch Wasser fällbare Substanz ein Gemenge sein muss,

dass diese beiden Proteïnkörper am besten von einander zu trennen sind, wenn aus den Samen nach dem von mir angewandten Verfahren Legumin dargestellt und dies mit Salzlösung extrahirt wird,

dass der in Legumin enthaltene salzlösliche und durch Wasser aus der Salzwasserlösung fällbare Proteïnkörper (A a) dem Conglutin der Lupinen ähnlich, damit jedoch nicht identisch ist, da er über 1 pCt. C mehr enthält

	A. 1.	Conglutin.
C	51,62	50,16
H	6,96	7,03
N	18,26	18,67
S	0,33	1,07
O	22,83	23,07

und überdies eine sehr geringe Menge Schwefel; dasselbe gilt auch von den salzlöslichen Substanzen des Saubohnenlegumins und andrer Leguminpräparate.

b. Von Saubohnen und Wicken (Vicia Faba u. sativa). Gemahlene Saubohnen und zwar die Varietät Vic. Faba minor wurden in gewöhnlicher Weise mit Salzwasser (5%) extrahirt, ebenso Wickensamen, und die Lösungen mit Wasser gefällt.

Nur für Wicken bestimmte ich die Menge des Niederschlags aus der Salzwasserlösung. 150 Grm. gaben 13,53 Grm. = 8,9% (und 7,85 Cu-Niederschlag mit 50 Ccm. Cu-Lösung und 50 Ccm. Kalilauge), 105 Grm. gaben 10,58 Grm. = 10,0 pCt. Der Niederschlag ist feinflockig und setzt sich langsam ab, immer röthlich gefärbt, giebt mit Kaliwasser eine fast klare bräunlich-rothe Lösung.

Der Niederschlag der Saubohnenlösung ist ebenfalls feinflockig, auch nach dem Absetzen, bildete also keine zähklebrige weisse durchscheinende Masse, wie der aus Saubohnenlegumin.

Zusammensetzung wie folgt:

a. Substanz aus Saubohnen.

b. Substanz aus Wicken.

c. Substanz b aus Wicken, in Kaliwasser gelöst, Essigsäure gefällt.

	a.[1]	b.[1]	c.[1]		Aschefrei. a.	b.	c.
C	51,079	50,84	51,86		51,58	51,81	51,76
H	6,98	6,84	6,897		7,05	6,90	6,95
N	17,78	17,964	18,29		17,95	18,14	18,43
S	nicht best.	—	—	S }	23,42	23,65	22,86
Asche	0,97	0,925	0,77	O }			

Der salzlösliche Proteïnkörper aus Saubohnen war nicht sehr rein, er löste sich trübe in Kaliwasser, die Fällung aber aus dieser Lösung löste sich nur theilweise wieder in Salzwasser, verhielt sich also wie das früher dargestellte Legumin.

Ein etwas anderes Verhalten zeigte die Substanz aus Wicken; nur sehr wenig verunreinigt durch einen mitgefällten Farbstoff (Eisenchlorid bewirkte dunkelbraun-röthliche Färbung des Präparats), löste sie sich völlig klar in Kaliwasser, die Fällung durch Säure fand ich aber ganz unlöslich in Salzwasser; daraus folgt, dass sie, was auch die Zusammensetzung zeigt, ein von Conglutin völlig verschiedener Proteïnkörper ist. Sie löste sich auch in 20% Salzlösung, jedoch nicht ganz klar auf; Krystallisationsversuche nach dem Drechsel'schen Verfahren lieferten nur kleine Mengen kugliger Gebilde ohne Anzeichen anderweiter Gestaltungsfähigkeit. Jedenfalls ist sie kein Gemisch zweier Proteïnkörper, sondern stellt eine fast reine Substanz dar, deren Zusammensetzung durch die Analyse c ziemlich genau bezeichnet ist.

C. Die salzunlöslichen Proteïnsubstanzen der Leguminpräparate.

Reinigung von den Beimengungen, die sie im nicht völlig gereinigten Zustande enthalten, kann nur durch Auf-

---

[1]) a. 0,2714 Grm. gaben 0,5083 Grm. CO_2 und 0,1705 Grm. H_2O.
0,2863 „ „ 43,82 Ccm. N bei 17,1° u. 761,5 Mm. = 0,05090 Grm. N.
0,6580 Grm. gaben 0,0064 Grm. Asche.
b. 0,2701 „ „ 0,5035 „ CO_2 und 0,1663 Grm. H_2O.
0,2798 „ „ 43,92 Ccm. N bei 17,7° u. 752,5 Mm. = 0,05027 Grm. N.
0,2701 Grm. gaben 0,0025 Grm. Asche.
c. 0,2652 „ „ 0,4995 „ CO_2 und 0,1646 Grm. H_2O.
0,2707 „ „ 42,72 Ccm. N bei 16,8° und 757 Mm. = 0,04951 Grm. N.
0,5554 Grm. gaben 0,0043 Grm. Asche.

lösen in Kaliwasser, Filtriren der Lösung und Fällen des Filtrats mit Salz- oder Essigsäure bewirkt werden; die Scheidung der nicht löslichen Verunreinigungen durch Filtration wird durch die voluminöse gallertartige Beschaffenheit derselben meist sehr erschwert; schneller, aber von geringerer Reinheit wird die Lösung durch Decantiren in der Kälte gewonnen.

Die Fällungen aus der Lösung sind stets käsig-flockig; mit Alkohol entwässert und über Schwefelsäure getrocknet, bilden sie lockere, glanzlose, mehlige, farblose Substanzen, feucht getrocknet hornartige dichte und zähe, schwer zu pulvernde Massen meist von schmutzig gelber Farbe, die, sofern Erwärmung vermieden wurde, sich vollständig und klar wieder in Kaliwasser lösen.

Ich habe einige dieser Substanzen analysirt.

a. Von Erbsen-, b. (1 und 2) von Saubohnen-Legumin, c. von einem Gemisch älterer Leguminpräparate aus verschiedenen Samen, die ihrer geringen Menge wegen nicht einzeln verarbeitet werden konnten.

	a.	b.		c.		a.	b.	c.
		1.	2.					
C	50,846	52,01	—	—		51,34	52,19	—
H	6,82	7,03	—	—		6,98	7,06	—
N	17,31	17,70	17,67	17,14		17,48	17,76	17,30
S	0,44	0,302	—	—		0,45	0,30	—
Asche	0,967	0,352	—	(0,967)	O	23,75	22,69	—

Die Zusammensetzung des Rückstandes vom Saubohnenlegumin zeigt, verglichen mit der der salzlöslichen Substanz (S. 505), dass sie hauptsächlich wohl nichts anderes ist, als eine Verbindung dieser letzteren mit Gerbsäure, welche bei der Darstellung aus den zurückbleibenden Resten der Samenschalen gelöst und durch den Eiweisskörper gefällt wurde; zweifelhaft erscheint es hiernach, ob die Saubohnen gleich den Erbsen Legumin enthalten; die vorwaltende Proteïnsubstanz ist vielmehr dieselbe, welche aus Erbsen, Erdnüssen, Sonnenblumensamen u. a. dargestellt wurde und als von dem Conglutin verschieden bezeichnet werden muss. Versuche mit geschälten Samen konnte ich bisher leider noch nicht ausführen.

In den Rückständen des Erbsenlegumins habe ich nach ihrer Reinigung durch Auflösen in Kaliwasser u. s. w. verunreinigende Bestandtheile, wie Gerbsäure u. a. nicht nachzuweisen vermocht, und da auch kein Grund vorliegt sie als Zersetzungsprodukte anzusehen, — Erscheinungen, welche auf Zersetzung von Proteïnsubstanzen bei der Dar-

stellung schliessen lassen, wurden niemals wahrgenommen — darf die Annahme als berechtigt erscheinen, dass sie im Wesentlichen den seither als Legumin bezeichneten Proteïnkörper enthalten; diese Bezeichnung muss darum auch fernerhin noch beibehalten werden, so lange wenigstens, als nicht überzeugend und zuverlässig nachgewiesen ist, dass Legumin eine mit anderen Körpern verbundene oder gemengte Proteïnsubstanz sei.

Die Samen, in denen Legumin vorkommt, enthalten es als salzlösliche Substanz, welche durch alkalische, freies Alkalihydrat enthaltende Lösungen in die salzunlösliche Modification übergeführt wird, ohne dabei Zersetzung zu erleiden.

Th. Weyl schlug vor, die salzlöslichen Eiweisskörper allgemein als Globuline, die aus der Salzwasserlösung fällbaren aber als Pflanzen-Vitellin zu bezeichnen. Meine bisher ausgeführten ziemlich zahlreichen Untersuchungen über diesen, aus verschiedenerlei Samen dargestellten Körper zeigen aber, dass es keine einheitliche Substanz dieser Art giebt, dass vielmehr Zusammensetzung und Eigenschaften desselben sehr verschieden sind; die Nothwendigkeit bleibt daher nach wie vor bestehen, die Proteïnkörper von dem Verhalten des Vitellins zu unterscheiden und sie zu dem Zweck zu benennen. Dafür die bisher üblichen Bezeichnungen beizubehalten, halte ich aber für nützlich und dem Zwecke genügend, so lange es unmöglich ist, eine andere, in jeder Beziehung befriedigende Nomenclatur aufzufinden und zum Gebrauch zu empfehlen. Conglutin und Legumin sind der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach sehr bestimmt verschieden; da es aber häufig und oft in grosser Menge vorkommende Proteïnkörper mit einem C-Gehalt von 51,0 bis 51,5 pCt. und 52,0 — 52,5 pCt. bei einem Gehalt an 18,3—18,8 pCt. N giebt, so ist es kaum zu umgehen, noch einige neue Namen einzuführen, und sieht man den Schwefelgehalt der Proteïnkörper nicht für einen unwesentlichen Bestandtheil derselben an, muss die so schwefelarme Substanz der Mandeln, Haselnüsse, Pfirsichkerne, Erbsen, Saubohnen wohl auch noch besonders bezeichnet werden. Ich halte es für völlig unzureichend, alle diese der Zusammensetzung nach so sehr verschiedenen Stoffe unter dem Namen Vitellin zusammenzufassen, ausser man verzichtet darauf, eine Gruppirung nach ihrer Zusammsetzung zu versuchen.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1882.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band **25** und **26**.

Sachregister.

Autorenregister.

Berichtigungen und Zusätze.

Bd. 26. Seite 156 in der Figur { statt $\infty P\breve{2}$ lies: $\infty P\acute{2}$.
statt $+ P\breve{\infty}$ lies: $+ P\acute{\infty}$.

Seite 156 Zeile 14 v. unten
Seite 156 Zeile 5 v. unten } statt $\infty P\breve{\infty}$ lies: $\infty P\acute{\infty}$.
Seite 157 Zeile 2 v. oben

Seite 276, am Schlusse der Abhandlung von B. Gerdes über Platinbasen etc. fehlt die Notiz, dass diese Untersuchung in Prof. Drechsel's Laboratorium (physiolog. Institut der Universität Leipzig) ausgeführt worden ist.

